Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Arlt F., v., Über Pseudocinchonin und das Verhalten von Hydrochlorcinchonin 425

Bamberger M. und *Landsiedl A.*, Zur Kenntniss der Überwallungsharze. (IV. Abhandlung) 647

— — Zur Kenntniss der Überwallungsharze. (V. Abhandlung) 755

Billitzer J., Über die Affinitätsgrössen gesättigter Fettsäuren . . 666

Bleier O. und *Kohn L.*, Über ein allgemein verwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke. (I. Mittheilung.) (Mit 2 Textfiguren) 505

— — Über ein allgemein verwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke. (II. Mittheilung.) (Mit 2 Textfiguren) 909

Čečelsky J., Über ein Condensationsproduct des Trimethylphloroglucins 779

Dörner F., Chemische Untersuchung eines antiken Wasserleitungs-Kittes 265

Franke A., Über die Umlagerung des Bisisopropylazimethylens in ein Pyrazolinderivat (4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin). (Mit 1 Textfigur) 847

— und *Kohn L.*, Über Isobutylidenaceton und Abkömmlinge desselben 876

Fulda H. L., Zur Kenntniss der Condensationsproducte von *o*-Aldehydosäuren mit Ketonen 698

— Zur Kenntniss der Benzoylpyridincarbonsäuren 762

Garzarolli-Thurnlackh K., Über die Einwirkung von Brenztraubensäure auf Malonsäure. (Synthese der Itaconsäure) 467

— Über die Einwirkung von Benzylidenanilin auf Brenztraubensäure und ihren Äthylester 480

Georgievics G., v., Über die Condensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol 450

Goldschmiedt G. und *Knöpfer G.*, Condensationen von Dibenzylketon mit Benzaldehyd 734

Henrich F., Über den Glutakonsäureester I. (Mit 2 Textfiguren) . 539

Herzig J., Über Brasilin und Hämatoxylin. (V. Mittheilung) . . . 461

Seite

Hornbostel E., v. und *Siebner E. O.*, Über Condensation von Glyoxal mit Isobutyraldehyd. (Vorläufige Mittheilung) 835

Jolles A., Über die Einwirkung von Jodlösungen auf Bilirubin und über eine quantitative Methode zur Bestimmung desselben im Harn 282

Kirpal A., Über die Ester der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure 766

Kohn L., Einwirkung von Cyankalium auf aliphatische Aldehyde. (II. vorläufige Mittheilung) 903

Kohner E., Über die synthetische Darstellung des Iretols und einiger verwandter Phentetrolderivate 926

Meyer H., Über die Constitution des Phenolphtaleïns 337

— Zur Kenntniss des Anemonins. (II. Mittheilung) 634

— Über die Einwirkung von Ammoniak auf die Lactone . . 717

Meyer St., Über die magnetischen Eigenschaften der Elemente . . 369

— Volumetrische Bestimmung des specifischen Gewichtes von Yttrium, Zirkonium und Erbium 793

— Magnetisirungszahlen anorganischer Verbindungen . . . 797

Nabl A., Über färbende Bestandtheile des Amethysten, Citrins und gebrannten Amethysten. (Mit 2 Textfiguren) 272

— Über die unterschweflige (hydroschweflige) Säure 679

Natterer K., Chemische Untersuchungen in der nördlichen Hälfte des Rothen Meeres, als ein Ergebniss der in den Jahren 1895—1896 stattgefundenen Expedition S. M. Schiff »Pola.« (Mit 6 Karten.) (Aus den Denkschriften) 1

Ornstein F., Über den Wassergehalt der Calcium- und Baryumsalze der Methyl-2-Pentansäure-5 661

Reisch R., Über den Bindungswechsel bei den Homologen des Phloroglucins 488

Schneider M., Über die Einwirkung von Chlor auf die Homologen des Phloroglucins 401

Skraup Zd. H., Isomerien in der Cinchoningruppe 571

— Über Umlagerungen: Die Umwandlung des Cinchonins in α-Isocinchonin 585

Storch K., Beiträge zur Kenntniss der Eiweisskörper der Kuhmilch (II. Mittheilung) 837

Stritar M. J., Über ein Condensationsproduct aus Isobutyraldehyd und Benzaldehyd 617

Vogl W., Zur Kenntniss des Nitrovanillins 383

Wegscheider R., Über die Dissociation der Gase bei constantem Druck und bei Überschuss eines der Dissociationsproducte 307

— Über die Dissociation des Chlorwasserstoffmethyläthers 320

— Über die Veresterung der Camphersäure 685

Aus den

Berichten der Commission für oceanographische Forschungen.

Chemische Untersuchungen im Rothen Meere

von

Dr. **Konrad Natterer.**

VI. Reise S. M. Schiffes „Pola" in den Jahren 1895—1896.

(Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben.)

(Mit 6 Tafeln.)

(**Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1898.**)

Einleitung.

Seit dem Jahre 1890 mit Tiefseeforschungen beschäftigt,[1] benützte ich die Gelegenheit, mich neuerdings an einer Tiefsee-Expedition betheiligen zu können, dazu, Schlussfolgerungen, welche sich bei den Arbeiten im östlichen Mittelmeer und im Marmara-Meer ergeben hatten, und welche geologisch-chemische Vorgänge betreffen, nochmals auf ihre Richtigkeit zu prüfen, um sie etwa erweitern zu können.

---

[1] Fünf Abhandlungen in den Monatsheften für Chemie, Bd. 13 bis 16 (1892—1895), aus den Berichten der Commission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres, beziehungsweise für Tiefseeforschungen in den Denkschriften d. mathem-naturw. Cl., Bd. 59—62. — Eine zusammenfassende Darstellung meiner im östlichen Mittelmeer, Marmara-Meer und nördlichen Theil des Rothen Meeres ausgeführten Untersuchungen habe ich unter dem Titel »Chemische Resultate der österreichisch-ungarischen Tiefsee-Expeditionen« nach einem in der »Wiener chemisch-physikalischen Gesellschaft« gehaltenen Vortrag in den »Mittheilungen aus dem Gebiete des Seewesens«, Pola 1898, 4. Heft, veröffentlicht. (Auch erschienen in den »Vierteljahresberichten des Vereines zur Förderung des physikalischen und chemischen Unterrichtes«, III, 39; Wien 1898).

Hatte sich das zuletzt, im Jahre 1894 untersuchte, zwischen Bosporus und Dardanellen gelegene Marmara-Meer, insofern es wegen des Durchfliessens von viel Wasser aus den beiden angrenzenden Meeren eine Ausnahmsstellung einnimmt, als ganz besonders geeignet erwiesen, an ihm in chemischen, physikalischen und biologischen Beziehungen die Bewegungserscheinungen der gesammten, zwischen Meeresoberfläche und Meeresgrund befindlichen Wassermasse zu verfolgen, so bot der nunmehr zu untersuchende, »Rothes Meer« genannte Arabische Meerbusen nach zwei Richtungen Interesse.

Einerseits handelte es sich darum, festzustellen, in welcher Weise die auch hier zu erwartenden, bis an den Grund reichenden Wasserbewegungen an sich und in ihren biologischen und geologischen Folgeerscheinungen durch den Umstand beeinflusst werden, dass dieses Meer ein schmales langes Becken erfüllt, welches gegen Norden in zwei, durch die Halbinsel Sinaï getrennte, langgestreckte Golfe, den von Suez und den von Akaba, endet. Für einen Austausch von Wasser, für den Anschluss an die anderen Meere sorgt in ganz kleinem Maasse der Canal von Suez, in reichlicherem Grade die Strasse von Bab el Mandeb, welche dieses Meer an den Indischen Ocean angliedert.

Anderseits zielte die Untersuchung darauf ab, den Einfluss der Lage zwischen der arabischen und der egyptischen Wüste, des Umstandes, dass in der südlichen Hälfte des Meeres selten, in der nördlichen Hälfte fast nie Regen fällt, auf die Beschaffenheit dieses Meeres und seiner Küstenländer nachzuweisen. Unter Anderem konnten Beiträge zur Beantwortung einer Frage erwartet werden, zu deren Aufstellung mich einige Erscheinungen auf dem Grunde des östlichen Mittelmeeres,[1] die Analyse einiger Quellwässer im Gebiete dieses Meeres,[2] sowie die Untersuchung einiger

[1] Siehe besonders meine vierte Abhandlung (Schlussbericht) über dieses Meer (1894), und zwar hauptsächlich den Abschnitt »Capillares Aufsteigen von Meerwasser in Festlandsmassen«.

[2] In der zweiten und vierten Abhandlung über das östliche Mittelmeer (1892 und 1894).

von dem Botaniker Dr. O. Stapf aus Persien mitgebrachter salzhaltiger Erd- und Wasserproben[1] geführt hatte, nämlich der, inwieweit gegen trockene, wüste Theile der Erdoberfläche vom Meeresgrunde aus ein capillares Aufsteigen von Meerwasser durch Festlandsmassen stattfindet. Gelegenheit zu diesbezüglichen Beobachtungen bot das gegen früher geänderte Programm der Expedition, indem — ausser den zoologischen, physikalischen und chemischen Arbeiten zur See, für welche, wie jedesmal seit dem Jahre 1891, Herr Hofrath Fr. Steindachner, Intendant des k. k. naturhistorischen Hofmuseums, als Vertreter der Akademie der Wissenschaften und als Leiter des wissenschaftlichen Stabes an Bord S. M. Schiffes »Pola« war — auf 27 Land- und Inselstationen unter Leitung des Schiffscommandanten Herrn Linienschiffscapitäns Paul v. Pott von Marineofficieren Küstenaufnahmen, astronomische Ortsbestimmungen, erdmagnetische Messungen und Bestimmungen der Schwerkraft mittelst Pendelschwingungen ausgeführt und mitunter meteorologische Stationen mit selbstregistrirenden Apparaten angelegt wurden. Das Schiffscommando förderte Excursionen in unsichere arabische und egyptische Gebiete durch Beistellung bewaffneter Matrosen.

Die Expedition fand in der Zeit vom October 1895 bis Mai 1896 statt. Die durch die Nothwendigkeit der Maschinenreinigung, sowie der Kohlen- und Lebensmitteleinschiffung bedingten längeren Aufenthalte in Suez und in Dschidda, der Hafenstadt von Mekka, verwendete ich zum Theil dazu, im Schiffslaboratorium die Untersuchung der Wasser- und Grundproben möglichst weit durchzuführen. Während sich im östlichen Mittelmeer und im Marmara-Meer mit Rücksicht auf die Kürze der einzelnen fünf Fahrten die Thätigkeit im Schiffslaboratorium darauf beschränkt hatte, an Wasser- und Grundproben jene quantitativen Bestimmungen auszuführen, deren sofortige Inangriffnahme wegen der leichten Veränderlichkeit der betreffenden Bestandtheile nothwendig war, konnte dies-

[1] Monatshefte für Chemie XVI, 639 und besonders 658—668 (1895) aus den Sitzungsberichten d. mathem.-naturw. Cl., Bd. 104, Abth. II, S. 495, beziehungsweise 514—524.

mal ein Theil der sonst erst in Wien vorgenommenen Analysen im Schiffslaboratorium begonnen und zu Ende gebracht werden.

Untersuchungsmethoden.

Die bei Aufarbeitung des von den früheren Expeditionen gesammelten Materiales benützten analytischen Methoden erfuhren nur geringe, durch die Verhältnisse des Schiffes oder durch die Eigenarten des Rothen Meeres bedingte Veränderungen.

Im Kopfe der Tabellen II sind in Kürze die an Bord zur Untersuchung der Meerwasserproben angewandten Verfahren gekennzeichnet. Die nähere Beschreibung ist zumeist in den früheren Abhandlungen, zumal in der ersten, auf die im Sommer 1890 stattgefundene Expedition bezüglichen und in der über die Expedition im Marmara-Meer enthalten.

Da zum Zwecke des Wasserschöpfens fast ausschliesslich der an dünnem Lothdraht befestigte, nur $^3/_4$ *l* aufnehmende Sigsbee'sche Apparat[1] (von Mechaniker H. Haecke, Berlin) zur Anwendung kam, so wurde nur in seltenen Fällen die 254 cm^3 fassende Stöpselflasche, fast immer eine kleinere, zu 133·5 oder 138 cm^3, zum Behufe der auf der leichten Oxydirbarkeit von gefälltem Manganoxydulhydrat beruhenden Sauerstoffbestimmung mit dem frisch emporgeholten Meerwasser gefüllt. In Ermanglung eigentlicher, am Apparat angebrachter Hähne wurde dieses Füllen einer Stöpselflasche in der Art vorgenommen, dass zunächst in den Hohlkonus unter der unteren Ventilscheibe ein Kautschukstopfen gedrückt wurde, der mittelst einer in seiner Bohrung steckenden Glasröhre und mittelst eines über das herausragende Ende der letzteren gezogenen Kautschukschlauches die Verbindung mit der spritzflaschenartig montirten Stöpselflasche herstellte. Dann wurden die beiden durch einen Metallstab mit einander verbundenen Ventilscheiben rasch und vollständig gehoben. Die herabfallende Wassermasse stiess die kleine im Hohlkonus, in der Glasröhre und im Kautschukschlauch befindliche Luftmenge vor

[1] Etwas grösser (länger) als bei der ersten Expedition.

sich her, worauf sich die Stöpselflasche vom Boden aus mit Wasser füllte. Ein Theil des Wassers wurde durch die Flasche hindurchgelassen, ein anderer Theil wurde im Schöpfapparat zurückgehalten. So liess sich ein störender Einfluss des Luftsauerstoffes vermeiden.

Zur Beurtheilung der Mengen von leicht oxydablen, von Pflanzen- und Thierkörpern herrührenden organischen Substanzen wurden ebenso wie bei den früheren Expeditionen je 100 cm^3 der dem Meere als solchem entnommenen Wasserproben für die quantitative Behandlung mit übermangansaurem Kalium verwendet, d. h. so viel, dass bei den absolut genommen sehr geringen Beträgen die Unterschiede leichter wahrgenommen werden konnten. Diejenigen Wasserproben, welche aus dem Grundschlamm stammten und in der Art erhalten wurden, dass der Inhalt des Belknap-Lothes filtrirt wurde, waren auch wieder ungemein reich an organischen Substanzen. Deshalb und weil zu anderweitigen Analysen Theile der Proben benöthigt wurden, kamen von ihnen meistens nur 50, manchmal nur 25 cm^3 zur Anwendung.

Die Zahlen der 6. Columne der Tabellen II zeigen an, wie viel Ammoniak in 40 cm^3 der Meerwasserproben bereits fertig vorhanden ist, die Zahlen der 7. Columne ermöglichen die Berechnung derjenigen Ammoniakmengen, welche von eben diesen 40 cm^3 bei der Oxydation wegen Zerfalles der von den Pflanzen- und Thierkörpern herrührenden organischen Substanzen geliefert werden.

Was Salpetersäure und Schwefelwasserstoff betrifft, so wurden dieselben auch diesmal in keiner von den vielen Wasserproben, wenn dieselben frisch geschöpft waren, vorgefunden.

Salpetrige Säure wurde nur im Golfe von Akaba in halbwegs grossen Mengen angetroffen. Dieselben waren geringer als die in Theilen des östlichen Mittelmeeres und des Marmara-Meeres nachgewiesenen. Bei ihrer später folgenden Besprechung werden einer willkürlichen Scala angehörende Zahlen benützt, welchen die bei der colorimetrischen Prüfung mit Jodzinkstärkelösung und Schwefelsäure erhaltenen Färbungen zu Grunde liegen. 1 bedeutet, dass sich dabei nach

zwei Stunden eine kaum merkliche Spur Violett eingestellt hat, 2 zeigt den Eintritt eines ganz schwachen Violettes an, 3 den einer Spur Blauviolett, 4 den eines ganz schwachen Blauvioletts, 5 den einer Spur Blau, 6 den eines ganz schwachen Blau's, 7 den eines schwachen Blau's. Viele von den frisch geschöpften Wasserproben waren frei von salpetriger Säure.

Ziemlich bedeutenden Schwankungen unterworfen zeigte sich auch im Rothen Meer der Grad der alkalischen Reaction des Meerwassers. Wie in den früheren Jahren wurde darauf mittelst einer weingeistigen Lösung von Phenolphtaleïn (0·25 *g* in $^1/_4$ *l*) geprüft. Fast alle Wasserproben erwiesen sich dabei als alkalisch reagirend. Hat sich im frei beweglichen Meerwasser auch hier, wie im Ocean und im Mittelmeer immer, im Marmara-Meer fast immer keine freie Kohlensäure vorgefunden, so gaben doch sehr viele Wasserproben des Rothen Meeres eine auffallende Verringerung der alkalischen Reaction zu erkennen. Bei dem den Grundschlamm durchsetzenden Wasser war an vielen Stellen wegen Anhäufung von Kohlensäure der Grad der alkalischen Reaction in einem bedeutend höherem Grade verringert, als irgendwo im östlichen Mittelmeer und im Marmara-Meer gefunden worden, an einigen Stellen sogar zum Verschwinden gebracht. Die Zahl 1 bedeutet, dass an der betreffenden Meeresstelle das Wasser eben dieselbe alkalische Reaction besass, wie das gewöhnliche Meerwasser, bei welchem sich ein bestimmtes Verhältniss zwischen halb- und ganzgebundener Kohlensäure in Folge langer Berührung mit der Atmosphäre eingestellt hat. —1 bedeutet, dass beim Versetzen von 5 cm^3 Meerwasser mit fünf Tropfen obiger Lösung von Phenolphtaleïn eine um ganz wenig geringere Rothfärbung eintrat, als es bei gewöhnlichem Meerwasser der Fall ist. —2 bedeutet ein schwaches Roth, —3 ein noch schwächeres, —4 wenig mehr als eine Spur Roth. Bei —5 ist die Rothfärbung kaum sichtbar, —6 sagt, dass 5 cm^3 Meerwasser, mit fünf Tropfen der Phenolphtaleïnlösung versetzt, keine Färbung annahmen, nach Zugabe von zehn Tropfen jedoch eine Spur Roth aufwiesen. Ein Theil der Wasserproben reagirte stärker alkalisch als gewöhnliches Meerwasser. +1 sagt, dass sich bei dem Versetzen mit Phe-

nolphtaleïn eine kaum merklich stärkere Rothfärbung als bei jenem einstellte. Bei +2 war die Rothfärbung wenig stärker, bei +3 viel stärker als bei gewöhnlichem Meerwasser.

Die 5. Columne der Tabellen II zeigt, wie viel Salzsäure nothwendig war, um die ganz gebundene Kohlensäure auszutreiben. Da diesmal im Gegensatz zu dem viel Flusswasser aufnehmenden Marmara-Meer nur geringe Unterschiede im Gehalte an ganz gebundener Kohlensäure zu erwarten waren, wurde nicht die dort angewandte schnelle Methode der Titration bei gewöhnlicher Temperatur mit Methylorange als Indicator beibehalten, sondern zu der im östlichen Mittelmeer ausgeführten Titration mittelst Phenolphtaleïn als Indicator zurückgekehrt, bei welcher nach dem am Rückflusskühler und unter Durchleiten von Luft bewerkstelligten Kochen mit überschüssiger Salzsäure mittelst Barytwasser zurücktitrirt wurde. Es war dies um so nothwendiger, als meistens nur kleine Wassermengen zur Verfügung standen.

Während die bisher erwähnten Bestandtheile des Meerwassers unter dem Einfluss pflanzlicher und thierischer Organismen Änderungen in mehr oder weniger hohem Maasse unterworfen sind, ist dies bei den eigentlichen Salzbestandtheilen nicht oder in sehr geringem Grade der Fall.

Durch die Wirkung von Organismen, sowie durch chemische und physikalische Vorgänge auf und in dem Meeresgrunde könnte die Schwefelsäure locale Verminderung, beziehungsweise Anreicherung erfahren. Um den Gehalt an Schwefelsäure und an anderen Salzbestandtheilen auf einander beziehen zu können, wurde auch das Chlor, als der Änderungen so gut wie gar nicht ausgesetzte Salzbestandtheil bestimmt. Die Chlor- und Schwefelsäurebestimmungen, sowie eine Anzahl von Brombestimmungen wurden an Bord vorgenommen, in der Absicht, nur solche Wasserproben nach Wien zur weiteren Salzuntersuchung mitzunehmen, bei welchen sich von der gewöhnlichen Zusammensetzung abweichende Zahlen ergeben hatten.

Zur Volhard'schen Chlorbestimmung wurde 1 cm^3 Meerwasser genau abgemessen, mit 200 cm^3 destillirtem Wasser verdünnt, mit 10 cm^3 salpetersaurer Eisenalaunlösung (gleiche

Volumina gesättigter Ammoniak-Eisenalaunlösung und concentrirter Salpetersäure) als Indicator, dann aus einer Bürette (Nachfüllbürette mit Glashahn) mit titrirter, salpetersaurer Silberlösung in geringem Überschuss versetzt, welcher Überschuss mittelst einer äquivalenten Lösung von Schwefelcyanammonium durch Zutropfenlassen bis zum Eintritt eines lichtbräunlichen Farbentones festgestellt wurde. Controlbestimmungen wurden an mitgeführten Wasserproben aus dem östlichen Mittelmeer mit gewichtsanalytisch bestimmtem Chlorgehalt ausgeführt.

Zur Schwefelsäurebestimmung wurden 50 cm^3 Meerwasser zunächst unter Zugabe von 5 Tropfen concentrirter Salzsäure 10 Minuten lang gekocht, um die Kohlensäure auszutreiben, dann wurde in der Hitze titrirte Chlorbaryumlösung parthienweise unter Umschwenken in zur Fällung der Schwefelsäure ungenügender Menge dazugebracht. Nun kamen, um die Gegenwart der Magnesiumsalze des Meerwassers unschädlich zu machen, einige cm^3 Salmiaklösung und, um später das schwefelsaure Baryum schneller absitzen zu lassen, einige Tropfen Chloraluminiumlösung hinein, worauf mit kohlensäure freiem Ammoniak deutlich alkalisch gemacht wurde. 0·2 cm^3 einer titrirten Lösung von Kaliumdichromat, die halb so stark war als die Chlorbaryumlösung, genügten, um der Flüssigkeit eine blassgelbe Färbung zu ertheilen. Zuletzt wurde das Zufliessenlassen der titrirten Chlorbaryumlösung fortgesetzt, bis die Flüssigkeit farblos war.

Zur Brombestimmung wurden 500 cm^3 Meerwasser zunächst nach der in der Abhandlung über das Marmara-Meer beschriebenen Art mit 200—300 cm^3 einer angesäuerten Silberlösung versetzt, welche das ganze Brom und einen Theil des Chlor ausfällten. Nachdem 24 Stunden im Dunkeln stehen gelassen worden, wurde der Niederschlag durch Decantation gewaschen, mit Wasser und etwas Schwefelsäure angerührt, mit Zink (zuerst mit Messerspitz voll Zinkspähnen, einen Tag später mit ebensoviel Zinkstaub) zusammengebracht, 2 Tage lang damit in Berührung gelassen und filtrirt. In dem gegen 50 cm^3 einnehmenden Filtrat gelangte der Bromwasserstoff auf die Art zur colorimetrischen Bestimmung, dass von einer

Reihe, mit Glasstopfen versehener Messcylinder einer damit beschickt und dann zum Zufügen von 2—3 cm^3 Chloroform und zum Umschütteln beim tropfenweisen Versetzen mit Chlorwasser bis zum Überschreiten des Maximums der Gelbfärbung des Chloroforms benützt wurde. Die anderen Messcylinder dienten dazu, aus titrirter Bromkaliumlösung zur Vergleichung das Brom abzuscheiden.

Die an 14 Meerwasserproben in Wien ausgeführte Untersuchung, deren Originalzahlen in Tabelle III wiedergegeben sind, betraf zunächst eine mittelst Pyknometers vorzunehmende Bestimmung des specifischen Gewichtes, welche vorwiegend auf Ersuchen des Physikers der Expedition, Herrn Regierungsrath J. Luksch, Professor an der Marineakademie in Fiume i. R., geschah, unter dessen Aufsicht so wie im mittelländischen Meere die Temperaturen in den verschiedenen Wasserschichten festgestellt worden sind und dessen Freundlichkeit ich auch diesmal die Mittheilung der zur Vergleichung der gefundenen Sauerstoffmengen mit den nach der Oberflächenabsorption berechneten nothwendigen Wassertemperaturen verdanke. Die Pyknometerwägungen dienten zur Controle der an Bord mittelst Aräometers und Refractometers ausgeführten Bestimmungen des specifischen Gewichtes.

Die Bestimmung des Calcium, Magnesium, Kalium und des Sulfatrückstandes wurden ebenso wie in den früheren Jahren vorgenommen. Auf die Bestimmung des Gesammtsalzes in Form des Abdampfungsrückstandes wurde diesmal verzichtet, da dieselbe, wie ich in der dritten Abhandlung über das östliche Mittelmeer gezeigt habe, wegen des wechselnden Gehaltes des Meerwassers an organischen Substanzen, beziehungsweise wegen des durch sie in verschiedenem Maasse zurückgehaltenen Wassers zu hohe Werthe liefert. Die Wägung des durch Abdampfen mit Schwefelsäure, Abrauchen und Glühen gewonnenen Sulfatrückstandes ermöglicht, wenn Calcium, Magnesium und Kalium bestimmt sind, wegen des nur spurenweisen Vorhandenseins anderer Metalle, die Berechnung des Natrium, gestattet aber auch schon im Zusammenhalt mit der Bestimmung des einen oder anderen Salzbestandtheiles eine Beurtheilung der Gleichheit oder Ungleichheit des

im Wasser verschiedener Meere und Meerestheile gelösten Salzgemisches.

Was die Grundproben betrifft, so wurde ihre Analyse mit Ausnahme der Kalium- und Natriumbestimmungen, welche eine analytische Waage und ein auf dem Schiffe schwer auszuführendes Abrauchen von Flusssäure erfordern, durchaus an Bord vorgenommen. Zu diesen Bordbestimmungen wurde eine möglichst empfindliche Hornschalenwaage benützt.

Tabelle VII zeigt Art und Umfang der Grundprobenanalysen. Die zur Analyse gelangenden Substanzen, entweder als feinste Theile von lehmartigen Grundproben durch Schlämmen gewonnen, oder durch Pulvern von Steinigem erhalten, wurden auch diesmal in einfacher Weise auf ihr Vermögen Wasser (destillirtes Wasser) zurückzuhalten geprüft. Mit Wasser angerührt, auf ein Filter gebracht, daselbst mit destillirtem Wasser gewaschen und hernach bei zugedecktem Trichter bis zum vollkommenen Abtropfen des Wasserüberschusses liegen gelassen, gaben gewogene Theile davon beim Liegen an der Luft und später beim Erhitzen auf 100° vorwiegend wegen des wechselnden Thongehaltes sehr verschiedene Wassermengen ab. Während auf den früheren Expeditionen der offenen Luft ausgesetzt wurde, mussten diesmal, um rasches Trocknen zu erzielen, die in dünner Schicht in einer Platinschale ausgebreiteten Theile der nassen Grundproben in einen Exsiccator über Chlorcalcium gebracht werden, weil die Luft über dem Rothen Meer zumeist mit Wasserdampf fast gesättigt ist. Zu dem darauf folgenden Erhitzen auf 100° wurde ein mit Weingeist geheiztes V. Meyer'sches Wasserbad verwendet.

Das Vermögen, wegen des Gehaltes an organischen Substanzen und an Eisenoxydul Sauerstoff aufzunehmen, sowie der Gehalt an fertig oder fast fertig vorhandenem Ammoniak und an solchen organischen Substanzen, welche bei der Oxydation Ammoniak liefern, wurden so wie in den Vorjahren und in analoger Art wie bei den Wasserproben festgestellt.

Die in den Grundproben enthaltenen Mengen von Carbonaten wurden in Anpassung an die Bordverhältnisse titrimetrisch bestimmt mittelst Salzsäure, Barytwasser und Phenol-

phtaleïn. Bei den drei ersten untersuchten Grundproben wurde in derselben Art, wie während der zweiten Expedition im östlichen Mittelmeer bei vielen Grundproben, die ausgetriebene Kohlensäure in titrirtem Barytwasser aufgefangen und der Bestimmung zugeführt. 0·16 *g* Schlamm aus Lothprobe von Station 12 (48 *m*) verbrauchten beim Kochen damit 5·45 cm^3 der titrirten Salzsäure, während die ausgetriebene Kohlensäure nur 5·4 cm^3 eines der Salzsäure gleichwerthigen Barytwassers neutralisirte. Das geringe Plus an verbrauchter Salzsäure könnte auf die Gegenwart basischer Mineralbestandtheile in der Grundprobe und auch auf die leichte Abspaltbarkeit von Ammoniak aus in der Grundprobe enthaltenen organischen Substanzen zurückgeführt werden. 0·15 *g* Schlamm aus Schleppnetz (Dredsche) von Station 27 (620 *m*) verbrauchten 7·8 cm^3 Salzsäure, während die ausgetriebene Kohlensäure etwas mehr, nämlich 8 cm^3 des Barytwassers neutralisirte. Diesmal dürften, wie in der Mehrzahl der im östlichen Mittelmeer untersuchten Fälle, in der Grundprobe vorhandene organische Substanzen beim Kochen mit Salzsäure etwas Kohlensäure abgespalten haben. 0·15 *g* des Schlammes aus Schleppnetz von Station 33 (791 *m*) verbrauchten 8 cm^3 Salzsäure, und die ausgetriebene Kohlensäure neutralisirte ebenfalls 8 cm^3 Barytwasser. Ebenso wie im östlichen Mittelmeer waren auch hier die Differenzen zu gering, um die Anwendung dieses umständlichen Controlverfahrens zu empfehlen. Über die Natur der organischen Substanzen, über das Vorwiegen der Ammoniak- oder Kohlensäureabspaltung bei ihrer Zersetzung gaben andere Beobachtungen und Versuche Auskunft.

Während zu den bisher besprochenen, spätestens 24 Stunden nach dem Emporholen der Grundproben ausgeführten Bestimmungen kleine Theile der gewaschenen, feuchten Grundproben zur Verwendung kamen, wurde die Hauptmenge dieser Proben zur einstweiligen Aufbewahrung bei 100° getrocknet. Wie die Tabellen VI *a* und *b* zeigen, wurden vor der Zusammenstellung der später erhaltenen Analysenresultate, um die Übereinstimmung mit den Arbeiten der früheren Expeditionen zu wahren, in empirisch festgestellter Weise die angewandten Substanzmengen auf »lufttrockene Grundprobe« umge-

rechnet. Die im Schiffslaboratorium ausgeführten diesbezüglichen Analysen begannen damit, dass eine gewogene Menge mit zwanzigprocentiger Salzsäure, im Verhältniss von 25 cm^3 auf 3 g, $^1/_4$ Stunde lang gekocht wurde, wobei sich ein in den allermeisten Fällen nur schwacher Chlorgeruch bemerkbar machte. Eine Probe, nämlich ein haselnussgrosses, leicht zerreibliches, innen fast weisses Steinklümpchen vom Schleppnetzzug auf Station 86[1] (2190 m) entwickelte kein oder fast kein Chlor. Etwas mehr Chlor als sonst gab der lehmartige Schlamm von der Lothung auf Station 155 (740 m), bei weitem am meisten Chlor entwickelte das Pulver eines etwas mehr als haselnussgrossen, fast allseitig dunkelbraunen, im Innern braunen, harten Steinstückchens vom Schleppnetzzug der Station 86. Diese Probe enthielt so viel Mangansuperoxyd, dass sich in Berührung mit ihr die Salzsäure zunächst wegen Bildung von Manganichlorid dunkel färbte. Die in den Grundproben in sehr wechselnden Mengen enthaltenen organischen Substanzen und Eisenoxydulverbindungen mussten immer Theile des Chlors als Oxydationsmittel in Anspruch nehmen, weshalb auf die quantitative Bestimmung des sich entwickelnden Chlors verzichtet und nur das in die salzsaure Lösung übergegangene Mangan bestimmt wurde. Ein Theil desselben war als Oxydul vorhanden gewesen. Um vergleichbare Werthe zu haben, wurde so wie in den früheren Jahren das ganze Mangan in Oxydul umgerechnet. — Der Gehalt an organischen Substanzen war bei einer Grundprobe, bei dem grauen Schlamm von Station 145 (62 m) im Golfe von Suez so gross, dass die salzsaure Lösung auch nach dem Kochen und Wiedererkalten einen caramelartigen Geruch aufwies.

Nach dem Kochen mit Salzsäure wurde verdünnt und filtrirt.

Der aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium erhaltene, auf ein Filter gebrachte Niederschlag wurde mit ganz verdünnter Salzsäure angerührt, wonach sich

[1] Die Position dieser Station war: 22°7' n. Br., 38°0' ö. L. v. Gr. — Die Positionen aller anderen Beobachtungspunkte, von welchen chemische Analysen vorliegen, sind in den Tabellen I 1—33 verzeichnet.

der rückständige Schwefel wegen Spuren von Schwefelnickel mehr oder weniger grau gefärbt zeigte. Am dunkelsten war die Graufärbung bei dem grauen Schlamm von Station 145. Ein etwas schwächeres Grau gaben der rothbraune Schlamm von Station 85, die hellbraunen Krustensteinstückchen und die rothbraunen Gesteinsstücke von Station 86, die Krustensteinstückchen von Station 88, der lehmartige Schlamm von Station 155 und der röthlich-bräunliche Schlamm von Station 207. Hellgrau war jener Lösungsrückstand bei den Analysen der Schlammproben von den Stationen 12, 27 und 33, sowie bei der des etwas mehr als haselnussgrossen, im Innern braunen Steinstückchens von Station 86. Fast weiss waren die Schwefelrückstände bei den Analysen der Krustensteinstückchen von Station 33 und bei der des leicht zerreiblichen, innen fast weissen Klümpchens von Station 86. In Anbetracht dieser Unterschiede wurde in Wien eine Reihe von Grundproben auf Nickel und andere Schwermetalle quantitativ geprüft.

An Bord wurde die salzsaure Lösung des Schwefelammonium-Niederschlages gekocht, mit Salpetersäure oxydirt, unter Zugabe von Salmiak mit Ammoniak alkalisch gemacht und heiss filtrirt. Von dem auf das Filter gebrachten Aluminium-Eisenniederschlag wurde bei zugedecktem Trichter das überschüssige Waschwasser ablaufen gelassen. Anderweitigen Versuchen über den Grad des Durchtränktseins verschiedener Niederschläge mit Wasser vorgreifend, wurden die Gewichte der so erhaltenen feuchten Niederschläge in den Tabellen VII und VI eingesetzt. Für die Analyse wurde von dem jeweiligen, in einem Platintiegel zur Wägung gebrachten Gemisch der beiden Hydroxyde die Hälfte herausgenommen. Die rückständige Hälfte wurde geglüht, das erhaltene $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ gewogen, in der ersteren Hälfte nach Behandlung mit Zink und Schwefelsäure das Eisen mittelst übermangansauren Kaliums titrirt. Aus dem ammoniakalischen Filtrat des Aluminium-Eisenniederschlages gelangte das Mangan durch Schwefelammonium zur Fällung. Seine quantitative Bestimmung geschah colorimetrisch, indem es in starker Salpetersäure gelöst und darin durch Kochen mit Bleisuperoxyd in Übermangansäure übergeführt wurde. Zur Farbenvergleichung wurden Eprou-

vetten von gleichen Querschnitten und wechselnde, kleine Mengen einer titrirten Manganlösung, erhalten durch Auflösen von fast bis zum Glühen erhitztem Mangansulfat, benützt.

Das Filtrat des ersten Schwefelammonium-Niederschlages wurde angesäuert und gekocht. Calcium kam nach der Fällung mit oxalsaurem Ammonium als $CaCO_3$ und Magnesium als $Mg_2P_2O_7$ zur Wägung.

Der in Salzsäure unlösliche Theil der Grundproben wurde mit Sodalösung in einem Porzellanbecher gekocht, um den darin löslichen Theil der Kieselsäure zu entfernen, wovon am meisten in dem leicht zerreiblichen, innen fast weissen Gesteinsklümpchen von Station 86 vorhanden war, beziehungsweise sich beim Kochen mit der Salzsäure gebildet hatte. Dabei färbte sich die Sodalösung je nach Menge und Art der in den Grundproben enthaltenen organischen Substanzen in verschiedenem Maasse: fast gar nicht bei den gewöhnlichen Krustensteinen der Stationen 33 und 86, sowie auch bei den drei anderen Gesteinsarten von letzterer Station, ganz schwach gelblich-bräunlich bei den Schlammproben von Station 33 und 85, etwas stärker, nämlich weingelb bei dem Schlamm von Station 155, schwach braungelb bei den Schlammproben der Stationen 12, 27 und 207, sowie beim Krustenstein von Station 88, ziemlich stark braungelb beim grauen Schlamm von Station 145.

Das in Salzsäure und in Sodalösung Unlösliche wurde auf ein Filter gebracht, getrocknet, geglüht und gewogen.

Für die Bestimmung der Alkalien wurden eigene Theile der gut gewaschenen Grundproben direct mit Flusssäure behandelt.

An einer Anzahl von Grundproben und von Gesteinsproben aus den Küstengebieten des Rothen Meeres wurden in Wien noch folgende Versuche ausgeführt.

Grössere Mengen der einzelnen Proben, immer pulverförmig und mit Wasser gewaschen, wurden mit concentrirter Sodalösung $^1/_4$ Stunde lang gekocht, heiss filtrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Aus dem Filtrat wurden durch Chlorcalcium in essigsaurer Lösung kleine Mengen von Oxalsäure gefällt und dann durch Titration mit übermangansaurem

Kalium bestimmt. Zur Extraction von Nickel und Kupfer, sowie von eventuell vorhandenen kleinen Mengen von Silber und Gold wurde das in Sodalösung Ungelöste mit starker Cyankaliumlösung in einer Flasche, durch welche, auch den Bodensatz aufrührend, ein langsamer Luftstrom strich, drei Tage lang in Berührung gelassen, dann filtrirt. In das Filtrat wurden einige, grosse Oberflächen aufweisende Stückchen von granulirtem Zink gegeben, damit in offenem Kolben drei Tage unter öfterem Umschwenken stehen gelassen, dann abgegossen. Die einen schwarzen Belag tragenden Zinkreste wurden gewaschen, dann ein paar Stunden lang in ganz verdünnter Salzsäure liegen gelassen, zuletzt einige Minuten lang mit etwas stärkerer Salzsäure erwärmt, um das Zink vollständig zu entfernen. Der schwarze erdig aussehende Rückstand wurde durch Decantation gut gewaschen, mit heisser concentrirter Salpetersäure behandelt, die Lösung verdünnt und nach einigem Stehen filtrirt. Das Gewicht des als Filter-, beziehungsweise Glührückstandes bleibenden Goldes war bei den einzelnen Meeresgrundproben verschieden, jedoch immer sehr gering. Die Proben vom Wüstenboden enthielten kein oder fast kein Gold. Im Filtrat wurde stets mit negativem Erfolge auf Silber geprüft. Nickel und Kupfer fehlten in den Wüstenproben ganz oder waren nur in Spuren vorhanden; die kleinen, in den Meeresgrundproben enthaltenen Mengen wurden nach Abdampfen der salpetersauren Lösung und Glühen des Rückstandes als Oxydgemisch gewogen und in etwas Königswasser gelöst, worauf das als Sulfid gefällte Kupfer nach der Behandlung mit Salpetersäure und nach dem Glühen als Oxyd zur Wägung gelangte.

Ferner wurden Proben sowohl vom Meeresgrund als auch vom Wüstenboden auf den Gehalt an jener Schwefelsäure, welche, als in Form von basischen Sulfaten (von Eisen, Aluminium und Magnesium) darin enthalten, erst in kochender Salzsäure löslich war, und auf den Gehalt an Phosphorsäure geprüft.

Sauerstoff.

Während der auf Karte I dargestellten Zickzackfahrten wurde an 48 Stellen der Sauerstoffgehalt unter anderem auch in annähernd 100 *m* Tiefe festgestellt. Da die Wasserproben mit dem Sigsbee'schen Schöpfapparat gewonnen waren, stammten sie nicht genau aus 100 *m* Tiefe, bis zu welcher der Apparat versenkt worden, sondern aus einer dünnen Meeresschicht, deren untere Grenze in 100 *m* Tiefe lag. Es genügte dies vollkommen, da es sich nur um vergleichende Untersuchungen in einer bestimmten Wasserschicht handelte.

Die Tabellen I 1–33 geben den Sauerstoffgehalt in Kubikcentimetern auf 1 *l* Meerwasser an und daneben jene Sauerstoffmengen, welche das Wasser dieser in 100 *m* Tiefe befindlichen Meeresschicht bei den eben dort angetroffenen zwischen 21·3 und 28·2° C. schwankenden Temperaturen enthalten würde, wenn der Sauerstoffgehalt blos auf eine an der Meeresoberfläche vor sich gegangene Sauerstoffabsorption aus der Luft zurückzuführen wäre.

In dem Horizont der 100 *m*-Schicht wurde fast immer weniger Sauerstoff gefunden, als nach der Temperatur zu erwarten war, ein Zeichen, dass jener Sauerstoff, der aus der Atmosphäre stammte oder in der obersten, ungefähr 50 *m* mächtigen, dem vollen Einfluss des Sonnenlichtes ausgesetzten Meeresschicht durch pflanzliche Organismen producirt worden ist, schon in 100 *m* Tiefe fast überall durch den Sauerstoffbedarf belebter und todter organischer Stoffe verringert wurde.

Unter den 48 Proben war nur eine, die noch dieselbe Menge Sauerstoff enthielt, welche das Wasser, als es sich vor kürzerer oder längerer Zeit das letzte Mal an der Meeresoberfläche befand, aus der Atmosphäre hatte aufnehmen können. Es traf dies unter Station 101 zu. Würde man absehen von der grossen Mannigfaltigkeit der Beziehungen zwischen Sauerstoff und organischen Substanzen, welche sich bei den Untersuchungen im östlichen Mittelmeer und im Marmara-Meer herausgestellt haben, und welche wie aus den folgenden Ab-

schnitten dieser Abhandlung erhellt, auch im Rothen Meer vorhanden sind, so könnte man glauben, dass hier unter Station 101 der durch locale oder weitreichende Strömungen bewirkte Austausch von Wasser zwischen der Meeresoberfläche und dem 100 *m*-Horizonte am ausgiebigsten vor sich gehe. Die daraus folgende Unveränderlichkeit des Sauerstoffes würde im Zusammenhange stehen mit einem dem betreffenden Meerestheile eigenen Unvermögen, in Folge chemischer Änderungen des Wassers Lösungs- oder Fällungserscheinungen hervorzurufen. Mögen sonst diese Erscheinungen im Wasser selbst, am auffallendsten auf dem Meeresgrunde vor sich gehen oder wegen des capillaren Aufsteigens von Meerwasser in Festlandsmassen auch auf dem Strande und selbst in grösseren Entfernungen landein von der Uferlinie sich vollziehen, so könnte, wenn sie einem beschränkten Meeresgebiete mehr oder weniger vollständig fehlen und gefehlt haben, in der Nähe dieses Meeresgebietes das Strandgebiet wenig oder keine Veränderung erleiden und erlitten haben. Während auf Station 101 genau 100% des nach der Wassertemperatur berechneten Sauerstoffes gefunden worden sind, wiesen auf den nordwestlich davon und der afrikanischen Küste etwas näher gelegenen Stationen 104 und 110 die aus 100 *m* emporgeholten Wasserproben ganz unbedeutend mehr Sauerstoff, nämlich 102 und 101% des berechneten auf. Man könnte also annehmen, dass die sich südlich von der egyptischen Hafenstadt Koseïr erstreckende Festlandsküste seit langem unverändert geblieben ist, und dass die zum Ras (Vorgebirge) Benas verlaufende Halbinsel und die in Verlängerung dieser Halbinsel gelegenen Mukawar- oder Smaragd- und Zebirget- oder St. John's Inseln Reste eines alten Strandgebietes darstellen.

Eine Verringerung des Sauerstoffgehaltes lässt eine, allerdings bei weitem unter der Proportionalität sich bewegende Zunahme der Kohlensäure, mithin ein erhöhtes Lösungsvermögen des Meerwassers erwarten. Unter Station 102, unter welcher eine gegen die Seeseite des Ras Benas gerichtete unterseeische Einbuchtung liegt, wurden nur 89%, zwischen der Spitze des Ras Benas, beziehungsweise

zwischen der demselben unmittelbar vorgelagerten Smaragdinsel und der Insel St. John's wurden unter Station 67 95% des berechneten Sauerstoffes gefunden. Zeigten diese Verringerungen des Sauerstoffgehaltes das Bestreben des Meerwassers an, auch in diesem Gebiete alter Strandlinien und Inseln Änderungen hervorzurufen, so könnte der weiter südöstlich unter Station 73 ebenfalls in 100 *m* Tiefe angetroffene geringere, 93% des berechneten betragende Sauerstoffgehalt, insoferne diese Station einer ziemlich weit in das afrikanische Festland einschneidenden Bucht vorgelagert ist, ein Zeichen der hier schon seit langem vor sich gegangenen Auflösungsprocesse sein.

Bei der dem Golfe von Suez vorgelagerten Insel Scheduan wurde unter Station 166 eine Verringerung des Sauerstoffgehaltes, nämlich der Betrag von 94% des berechneten, gefunden. Etwas weiter südsüdöstlich zeigte sich unter Station 165 eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes, nämlich 104% des berechneten. Die Ras Abu Somer genannte flache Halbinsel liegt ebenso ein wenig südwärts von dieser Station 165, wie sich eine unterseeische Einbuchtung nördlich von Koseïr südwärts von der in 100 *m* Tiefe nur 93% des berechneten Sauerstoffgehaltes aufweisenden Station 131 befindet. Der Mangel an Lösungsvermögen in ersterem Falle und das Vorhandensein des Bestrebens aufzulösen in letzterem Falle mussten sich den mitunter augenscheinlichen, seit Alters für die Schifffahrt ausgenützten, mit den Erfahrungen im Mittelmeer übereinstimmenden Strömungsverhältnissen gemäss, welche eine an der afrikanischen Küste des Rothen Meeres gegen Süden, beziehungsweise gegen SSO gerichtete Strömung in sich schliessen, nach eben dieser Richtung hin auch in geologischer Beziehung bemerkbar machen.

Der östlich von der Sinaïhalbinsel gelegene Golf von Akaba wies in 100 *m* Tiefe immer eine Verringerung des Sauerstoffgehaltes auf. Stellenweise war diese Verringerung so bedeutend, dass sie sich dem während der ganzen Expedition in 100 *m* Tiefe beobachteten Minimum von 80% des berechneten Sauerstoffgehaltes näherte. In der nördlichen Hälfte des Golfes sank der Sauerstoffgehalt nie unter 90% und war

überdies geringen Schwankungen unterworfen, indem er im Maximum 94% betrug. Unter den näher der Ostküste des Golfes oder gegen sein Nordende zu gelegenen, folglich der sauerstoffarmes Tiefenwasser aus der südlichen Golfhälfte zuführenden Strömung voraussichtlich ausgesetzten Stationen[1] 221, 227 und 336 wurde weniger Sauerstoff, nämlich 90, 90 und 91% des berechneten, gefunden als unter Stationen, welche nahe der Westküste der nördlichen Golfhälfte lagen oder überhaupt mehr dem Einflusse der voraussichtlich hier gegen Süden setzenden, aus relativ seichteren Golfgebieten kommenden Strömung ausgesetzt waren. Unter letzteren Stationen, nämlich 234, 230, 232 und 225 betrug der Sauerstoffgehalt in 100 *m* Tiefe 94 und 93% des berechneten. Anders waren die Verhältnisse in der südlichen Hälfte des Gebietes der grössten Tiefen (über 1000 *m*). Hier können aus den grossen Tiefen überall, an manchen Stellen aber in besonders hohem Grade Strömungen aufsteigen und sauerstoffärmeres Wasser dem 100 *m*-Horizont beimengen. Unter Station 220 wurden 88, unter Station 219 90, unter Station 215 85, unter Station 213, sowie auch unter Station 212 84% des berechneten Sauerstoffes angetroffen. Unter den nahe dem Südende des Golfes gelegenen Stationen 209 und 207 ergaben sich 93 und 92%.

Ebenso wie im Golfe von Akaba über und neben dem Gebiet der grössten Tiefen die kleinsten Sauerstoffgehalte und die bedeutendsten Differenzen an benachbarten Stellen des 100 *m*-Horizontes gefunden worden sind, ist dies auch in der Hochsee des Rothen Meeres der Fall. Gebiete tiefer als 1500 *m* und selbst tiefer als 2000 *m* sind im südlichsten Theile der untersuchten Meereshälfte vorhanden.

Die Minima des Sauerstoffgehaltes, nämlich 77 und 80% des berechneten, zeigten sich unter den Stationen 47 und 79. Es ist wahrscheinlich, dass, ebenso wie es für das Marmara-Meer nachgewiesen worden ist, eine wirbelartige Bewegung der gesammten Wassermasse sauerstoffarmes Wasser über dem Meeresgrund aus den grössten Meerestiefen gegen die Meeresränder drängt. Die Gestaltung des Meeres-

[1] Siehe die Karte IV.

grundes könnte bewirken, dass dies hier besonders stark gegen die arabische Küste bei der Beduinenniederlassung Rabugh, vor welcher die beiden genannten Stationen liegen, geschieht.

Erleichtert die vor Rabugh vorhandene Ausbuchtung des Meeres die eben angeführte Art des Hin- und Empordringens von Tiefenwasser, so lässt die vor Dschidda in der Mitte der Längsrichtung des gesammten Rothen Meeres vorhandene Verengung von der bis in die grössten Tiefen reichenden Bewegung der Wassermasse eine rasche Durchmischung auch in den obersten Schichten erwarten, so dass sich daselbst der Sauerstoffgehalt mit der Wassertemperatur, d. h. mit der Sauerstoffabsorption an der Meeresoberfläche in Einklang befinden könnte. Unter Station 88 wurden in der That 97% des berechneten Sauerstoffgehaltes gefunden.

In der Mitte der Meeresbreite steht hier über dem Gebiet der grössten Tiefen in den oberen Schichten im Allgemeinen ein Zuströmen des Wassers von den Meeresrändern her in Aussicht. Je nachdem ob dieses zuströmende Wasser vorher, als es vor kürzerer oder längerer Zeit aus der Tiefe emporgeschoben worden war, in die oberste Meeresschicht, wo Sauerstoff von freischwimmenden kleinen Algen producirt wird, oder an die Meeresoberfläche gelangt oder nicht gelangt ist, muss sein Sauerstoffgehalt sehr verschieden sein. Unter Station 72 wurden — immer in 100 *m* Tiefe — 103, unter Station 75 86% des berechneten Sauerstoffgehaltes angetroffen.

Weiter nördlich sind im Küstengebiet, weil daselbst das 100 *m*-Wasser den aus den grössten Tiefen emporsteigenden Strömungen mehr entrückt ist, nur unbedeutende Verringerungen des Sauerstoffgehaltes und deshalb auch geringe örtliche Unterschiede im Sauerstoffgehalt zu gewärtigen. Unter Station 76 wurden 88, unter Station 95 93, unter Station 70 89, unter Station 96 99, unter Station 69 90 und unter Station 119 95% des berechneten Sauerstoffgehaltes gefunden.

Noch etwas weiter nördlich muss ein quer über die Meeresbreite sich erstreckender unterseeischer Rücken [1] ähnlich wie

[1] Siehe Abhandlung über das Marmara-Meer, I. Abschnitt: »Über die Stellung des Marmara-Meeres anderen Meeren gegenüber« (1895).

in der Adria bewirken, dass »ein grosser Theil der bis dahin durch Vorwärtsstreben an der Ostseite der Meeresabschnitte gelangten Wassermassen von dem weiteren Vordringen gegen Norden abgehalten, durch Bildung kürzerer Stromschlüsse zum Abschwenken gegen Westen, beziehungsweise gegen Süden veranlasst wird«. Damit dürften die bedeutenden unter den Stationen 114 und 125 gefundenen, 106 und 107% betragenden Sauerstoffgehalte zusammenhängen, welche die Maxima des 100 *m*-Horizontes darstellen. Ein Mangel oder geringer Grad verticaler Durchmischung ermöglicht theils freischwimmenden Algen, theils in benachbarten seichten Korallengebieten festsitzenden pflanzlichen Organismen den Sauerstoffgehalt derart zu erhöhen.

Im Übrigen noch nicht besprochenen Theil des nördlichsten Abschnittes der Hochsee wurde immer weniger Sauerstoff gefunden, als der Oberflächenabsorption entspricht, und waren die Unterschiede im Sauerstoffgehalt, anscheinend wegen der ziemlich regelmässigen Form des Beckentheiles, nur gering. Es ergaben sich unter den Stationen 113, 128, 129, 160, 136, 155, 156, 151, 149, 153, 203 und 255 95, 89, 96, 98, 92, 85, 85, 96, 98, 92, 94 und nochmals 94% des berechneten Sauerstoffgehaltes.

Zur Besprechung des knapp über dem Meeresgrunde, vorhandenen Sauerstoffes übergehend, möchte ich zunächst daran erinnern, dass dieselbe den Vortheil bietet, sich nicht auf Hochsee und Golf von Akaba beschränken zu müssen, sondern sich auch auf den weniger als 100 *m* tiefen Golf von Suez erstrecken zu können.

Mit dem südlichsten, tiefsten Gebiet der Hochsee d. h. der nördlichen Hochseehälfte beginnend, ist hervorzuheben, dass ebenso wie im 100 *m*-Horizont die geringsten Sauerstoffmengen unter den Stationen 47 und 79 angetroffen worden sind. Die betreffenden Wassermassen hatten anscheinend am längsten in den Sauerstoff zur Oxydation organischer Stoffe verbrauchenden Meerestiefen verweilt, indem sie aus Stellen der grössten Tiefen durch die Gesammtwasserbewegung über dem Meeresboden gegen die Küste bei Rabugh gedrängt wurden. Im östlichen Mittelmeer hatte sich

als Minimum für den Sauerstoff der Werth 3·8 cm^3 (bei 0° und 760 *mm* Druck) auf 1 *l* Wasser, im Marmara-Meer der Werth 1·8 cm^3 ergeben. Unter Station 47 der Expedition im Rothen Meer wurden knapp über dem Grunde nur 1·41, unter Station 79 nur 1·33 cm^3 Sauerstoff pro *l* Meerwasser angetroffen. Noch an zwei Stellen fand sich über dem Grunde sauerstoffärmeres Wasser als im Marmara-Meer, nämlich unter den Stationen 76 und 99, und zwar in beiden Fällen 1·49 cm^3 Sauerstoff enthaltend. Sinkt also nur ausnahmsweise der Sauerstoffgehalt in den Tiefen des Rothen Meeres unter den in den Tiefen des Marmara-Meeres beobachteten, besonders geringen, so sind knapp über dem Grunde des Rothen Meeres und auch bedeutend darüber weite Gebiete der Wassermassen doch fast immer ärmer an Sauerstoff als die vom unterseeischen Abfall der syrischen Küste emporgeholten, sauerstoffärmsten Wasserproben des östlichen Mittelmeeres.

Auch im Rothen Meer wurde festgestellt, dass durchaus nicht die tiefsten Wassermassen die sauerstoffärmsten sein müssen, dass vielmehr ein ungemein verwickelt scheinendes Nebeneinander verschiedener Sauerstoffgehalte vorhanden ist.

Die Stellen, an welchen die oben angeführten geringsten Sauerstoffgehalte angetroffen worden sind, befinden sich nur 590, 512, 600 und 700 *m* unter der Meeresoberfläche. Die bedeutende Sauerstoffverringerung hängt eben damit zusammen, dass die aus den grössten Tiefen emporgedrängten Wassermassen sich am steilen unterseeischen Abfall der arabischen Küste gegen Norden bis über Jambo, der Hafenstadt von Medina, hinaus weiter bewegt haben, und dass sie dabei unter dem Einfluss der aus den grossen Korallengebieten vor jener Küste in See getragenen, sich zu Boden setzenden Pflanzen- und Thierkörperchen ihres Sauerstoffgehaltes in besonders hohem Maasse beraubt worden sind. So ist es verständlich, dass sich unter jenen vier Stationen knapp über dem Grunde nur 27, 26, 29 und nochmals 29% des berechneten Sauerstoffgehaltes ergeben haben.

Nördlich von Jambo besteht eine, wenn auch nur geringe Verengung des Meeresbeckens. Wegen des Anstossens an dem

vorspringenden unterseeischen Abhang der arabischen Küste ist also ein theilweises Abschwenken von bis in die Nähe gelangtem, sauerstoffarmem Wasser zu erwarten. In der That wurden unter den Stationen 70 und 69 über dem Grunde nur 35 und 38% des berechneten Sauerstoffes gefunden.

An der afrikanischen Küste des in Rede stehenden, eine Erweiterung des Meeres darstellenden Meerestheiles südlich von Ras Benas kommt das nach Süden strömende und wegen der Erdrotation nach rechts drängende Wasser aus seichteren Gebieten, und ist überdies durch der Küste weit vorgelagerte Korallenriffe und Inseln einer beträchtlicheren Durchmischung unterworfen als an der arabischen Küste. Schon in der eben erwähnten, auf der Höhe von Ras Benas liegenden Meeresverengung stehen den unter der östlichen Station 120 über dem Grunde gefundenen 48% des berechneten Sauerstoffgehaltes die unter der westlichen Station 101 angetroffenen 51% gegenüber. Ebenfalls 51% ergaben sich unter der dem Ras Benas vorgelagerten Station 67. In dem seichten, weiter unten näher besprochenen, auf Karte VI skizzirten Korallengebiet vor der zur Verhinderung von Sklavenausfuhr angelegten egyptischen Militärstation Mersa Halaïb betrug der durchschnittliche Sauerstoffgehalt über dem Grunde 86% des berechneten. In annähernd 700—850 *m* Tiefe fanden sich über dem Grunde unter Station 57 45, unter den weiter südlich gelegenen, also dem unterseeischen Zuströmen von sauerstoffarmem Wasser aus dem Gebiet der grössten Tiefen mehr ausgesetzten Stationen 73, 55 und 44 jedesmal 42% des berechneten Sauerstoffes.

Auf das über dem Gebiet der grössten Tiefen durch die wirbelartige Bewegung der gesammten Wassermasse bewirkte Einschlürfen von sauerstoffreichem Wasser aus den oberen Meeresschichten deuten die hier in Tiefen von 1150, 1804 und 2160 *m* gefundenen, relativ hohen Sauerstoffgehalte, nämlich 54, 51 und nochmals 51% der berechneten, hin. Auch unter den, östlich von den grössten Tiefen gelegenen Stationen 46 und 88 gelangen anscheinend noch Theile sauerstoffreichen Wassers bis an den ungefähr 900 *m* tiefen Meeresgrund, da hierselbst in beiden Fällen 45% angetroffen wurden. Zwischen diesen beiden Grundstellen ist eine auffallende, gegen die ara-

bische Küste gerichtete Ausbuchtung der 1000 *m*-Grundlinie vorhanden. Diese Ausbuchtung mag es dem südlich und südwestlich davon vorhandenen Tiefenwasser erleichtern, über dem Grunde den Stationen 47 und 79, d. h. gegen Rabugh zuzuströmen. Unter Station 33 zeigt sich jedoch schon wieder der Einfluss der gegen die Mittellinie des Meeres gerichteten, sauerstoffreicheres Wasser in die Tiefen führenden Bewegung, indem daselbst über dem Grunde 42% des berechneten Sauerstoffgehaltes waren.

In dem nördlich vom Dädalus-Riff gelegenen Meerestheil wurden über dem Grunde die niedrigsten Sauerstoffgehalte — in Folge der an der arabischen Küste gegen Norden gerichteten Wasserbewegung — unter den Stationen 114, 125 und 155 gefunden, in allen drei Fällen 45% des berechneten Sauerstoffgehaltes.

In dem Gebiete der grössten Tiefen dieses Meerestheiles, welches annähernd das mittlere Drittel der Meeresbreite einnimmt, zeigten sich wieder über dem Grunde grössere Sauerstoffgehalte als in den beiden seichteren, den Küsten zu gelegenen Dritteln der Meeresbreite. Unter Station 113, die über der niedrigen, die Grenze zwischen den beiden tiefsten Gebieten der Hochsee ausmachenden Bodenschwellung liegt, ergaben sich 58%; unter Station 128, nach deren Lage über einem grösseren, mehr als 1000 *m* tiefen Gebiet ein stärkeres Zufliessen von sauerstoffreichem Wasser der oberen Meeresschichten und darauf folgendes Untertauchen zu erwarten ist, ergaben sich 61%. Unter den im Norden und mehr gegen den Rand des Gebietes der grössten Tiefen gelegenen Stationen 156 und 149 waren wieder nur 58% vorhanden.

Unter Station 22, knapp neben den beiden, am Rande des Gebietes grösster Tiefen gelegenen Brüderinseln wies das Bodenwasser 84% des berechneten Sauerstoffes auf, also einen etwas geringeren Gehalt als zumeist im 100 *m*-Horizont der Hochsee gefunden worden. Wegen der nur 87 *m* betragenden Meerestiefe und wegen des Pflanzenlebens der an die beiden Inseln angebauten Korallenriffe hätte man eher einen höheren Gehalt erwarten können. Theile von aus dem Randgebiet grösserer Tiefen emporgeschobenen Wassermassen konnten die

Sauerstoffverringerung bewirkt haben. Überdies kann zwischen den Korallenriffen wenigstens zeitweise der Verbrauch von Sauerstoff durch lebende und todte Organismen überwiegen.

Unter der ganz wenig südlich von den Brüderinseln gelegenen Station 129, wo das Meer 806 *m* tief ist, wurden ebenso wie unter Station 160, welche fast die gleiche Tiefe aufweist, und welche fast in derselben Entfernung von der arabischen Küste liegt wie Station 129 von der afrikanischen, über dem Grunde 51% des berechneten Sauerstoffgehaltes gefunden. Die räumliche Ausdehnung der Brüderinseln, beziehungsweise ihres unterseeischen Sockels ist zu gering, als dass wegen einer rührerartigen Wirkung der unterseeischen Abhänge auf die sich vorwiegend horizontal bewegenden Wassermassen die verticale Durchmischung bis zu einem Hinabgelangen sauerstoffreicher Theile der oberen Meeresschichten gefördert werden würde.

Eigenthümlichkeiten in Bezug auf den Sauerstoffgehalt über dem Grunde zeigen die an die Golfe von Akaba und Suez sich anschliessenden Theile der Hochsee. Die Beimengung von sauerstoffreicherem mit dem Golfe von Akaba ausgetauschtem Wasser zu dem aus dem Gebiete grösster Tiefen der Hochsee emporgedrängten Wasser bedingt hier anscheinend höhere Sauerstoffgehalte, nämlich 67% des berechneten über dem Grunde unter Station 255 und 68% unter Station 203.

Südlich von der dem Golfe von Suez vorgelagerten Insel Scheduan, wo etwas Wasser aus diesem Golf durch die mit kleinen Inseln und Korallenriffen übersäete Meeresstrasse zwischen ihr und der afrikanischen Festlandsküste ausströmt, wurden Ende October unter Station 18 über dem 547 *m* tiefen Grunde nur 42% des berechneten Sauerstoffgehaltes gefunden. Das Wasser im Golfe von Suez ist ungemein reich an organischen Schwimmkörperchen, bestehend aus lebenden und todten kleinen Pflanzen und Thieren. Das im Herbste aus dem Golfe ausströmende und in Folge seines grösseren specifischen Gewichtes im Wasser der Hochsee rasch untersinkende Wasser [1]

[1] Diesbezüglich: Contre-Admiral S. Makaroff: Le »Vitiaz« et l'Océan Pacifique; St. Pétersbourg 1894.

dürfte besonders viele abgestorbene Organismen mit sich führen, welche bei ihrer Verwesung Sauerstoff verbrauchen. Im Winter (Mitte Februar) wurden beinahe an derselben Stelle, unter Station 166 in 564 *m* Tiefe, 64% des berechneten Sauerstoffes angetroffen, etwas weiter südlich, unter Station 165 in 1012 *m* Tiefe, 61%.

Im Golfe von Akaba ist das Wasser über dem Grunde bedeutend reicher an Sauerstoff als das Bodenwasser in der nur wenig tieferen Hochsee. Das 69% des berechneten Sauerstoffgehaltes betragende Minimum ergab sich unter Station 215 in 1090 *m* Tiefe. Wenn im Golfe von Akaba ebenfalls eine kreisende, wirbelartige Bewegung des gesammten Wassers stattfindet, konnte sich zu der am Rande des Gebietes der grössten Tiefen und bei dem steilen unterseeischen Abhang der arabischen Küste gelegenen Stelle Tiefenwasser längere Zeit über dem Meeresgrunde aus den centralen oder südlichen Theilen des Gebietes der grössten Tiefen bewegt haben, dabei Sauerstoff zur Oxydation organischer Stoffe abgebend. Der relativ kleine Betrag der Sauerstoffverringerung kann daher rühren, dass nur wenige organische Stoffe zur Oxydation dargeboten worden sind, und daher, dass die eine verticale Durchmischung der Wassermassen bewirkende Bewegung zu rasch erfolgt.

Im südlichen Drittel des Golfes, in welchem das über 1000 *m* tiefe Gebiet bis nahe an die 128 *m* tiefe Strasse von Tiran heranreicht, wurde fast durchaus ein dem Minimalwerth nahezu gleicher Sauerstoffgehalt im Wasser über dem Grunde festgestellt. 70% des berechneten Sauerstoffgehaltes fanden sich in den Bodenwässern der Stationen 207 (1077 *m*), 209 (792 *m*), 213 (1175 *m*), 214 (1150 *m*), 219 (917 *m*), 250 (1180 *m*) und 252 (958 *m*). Die Steilheit des unterseeischen Abfalles der beiderseitigen Küsten und des nördlich der Strasse von Tiran befindlichen Seebodens erleichtert es dem sich über ziemlich ebenem Meeresboden bewegenden Tiefenwasser, eine gleichmässige Vertheilung des Sauerstoffes zu bewirken. Anders ist es in den nördlichen zwei Dritteln der Golflänge, in welchen ein Auflaufen von Bodenwasser aus dem Gebiet der grössten Tiefen entlang der arabi-

schen Küste durch das allmälige Ansteigen des Seebodens begünstigt wird. Durch eben dieses raschere Auflaufen von Theilen des Tiefenwassers müssen aber Theile des Wassers der oberen Meeresschichten angesaugt, zum Hinabtauchen gebracht werden. So erklärt sich die im Vergleich zur gleichmässigen Vertheilung des Sauerstoffes in den Tiefen des südlichen Golfdrittels so auffallende Mannigfaltigkeit der Sauerstoffgehalte über dem Grunde der nördlichen zwei Drittel dieses Golfes. Es fanden sich hier 70% des berechneten Sauerstoffgehaltes unter den Stationen 227 (910 *m*) und 230 (920 *m*), 72% unter Station 236 (874 *m*), 73% unter Station 216 (685 *m*), 75% unter Station 221 (582 *m*), 77% unter Station 225 (521 *m*), 84% unter Station 212 (392 *m*), 89% unter den Stationen 234 (168 *m*) und 232 (314 *m*). Deutlicher als sonst zeigt sich hier eine Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes von der Meerestiefe.

Wie die geringe Tiefe des Golfes von Suez erwarten liess, wurden daselbst über dem Grunde hohe Gehalte an Sauerstoff nachgewiesen. Es ergaben sich 89% des berechneten unter Station 145 (62 *m*), 94% unter den Stationen 179 (50 *m*) und 183 (50 *m*), 97% unter Station 178 (45 *m*) und 98% unter Station 202 (73 *m*).

Bisher wurde der Sauerstoffgehalt in der 100 *m* unter der Meeresoberfläche gelegenen Wasserschicht und über dem sehr verschieden tiefen Meeresgrund in Betracht gezogen.

An einer Anzahl von Stellen gelangten unter dem 100 *m*-Horizont und über dem Meeresgrunde vorhandene Zwischentiefen zur Prüfung.

Unter der vor Mersa Halaïb nahe der afrikanischen Küste gelegenen Station 55, wo das knapp über dem Grunde (845 *m*) befindliche Wasser 42% des berechneten Sauerstoffes besass, wurde in 500 *m* Tiefe ein etwas geringerer Sauerstoffgehalt, nämlich 40% des berechneten angetroffen. Es stimmt dies mit der Annahme überein, dass in den aus dem Gebiet der grössten Tiefen stammenden, gegen die Küste und gegen die obersten Meeresschichten zu gedrängten Wassermassen wegen des Fortschreitens der Oxydation organischer Stoffe der Sauerstoff verringert wird.

Unter Station 129, ganz wenig südlich von den Brüderinseln, wo der Sauerstoffgehalt in 100 *m* Tiefe 96% des berechneten betrug, war derselbe in 200 *m* Tiefe auf 60% des berechneten gesunken, näherte sich also schon dem knapp über dem 806 *m* tiefen Grunde gefundenen Werth (51%).

Unter der weit nördlich von den Brüderinseln, in grösserer Entfernung von der afrikanischen Küste und über dem Gebiet grösster Tiefen gelegenen Station 136 wurden, wohl in Folge des Umstandes, dass hier durch die Bewegung der gesammten Wassermasse Theile der sauerstoffreichen obersten Meeresschicht zum Untertauchen veranlasst werden, in 600 *m* (bei einer Meerestiefe von 1135 *m*) 64% des berechneten Sauerstoffes gefunden, also mehr als auf Station 129 in 200 *m*.

Unter der näher der arabischen Küste gelegenen Station 151 überwiegt wieder das Aufsteigen von sauerstoffarmem Wasser gegen die Oberfläche und gegen die Küste zu. Daselbst wurden in 400 *m* Tiefe (bei einer Meerestiefe von 764 *m*) nur 48% des berechneten Sauerstoffes vorgefunden.

Unter der weiter nördlich und näher dem Gebiet der grössten Tiefen gelegenen Station 153 ergab sich in 300 *m* Tiefe (bei einer Meerestiefe von 900 *m*) wieder ein etwas höherer Sauerstoffgehalt, nämlich 54% des berechneten.

Im Golf von Akaba wurden unter der annähernd in seiner Mitte befindlichen Station 220 in 500 *m* Tiefe (bei 1287 *m* Meerestiefe) 70% des berechneten Sauerstoffgehaltes angetroffen, d. h. ebensoviel als fast überall knapp über dem Grunde des südlichen Drittels dieses Golfes. Wegen der Schmalheit des Golfes kann offenbar in der Golfmitte das sauerstoffreiche Wasser des 100 *m*-Horizontes nicht zum Untertauchen bis 500 *m* gebracht werden. Der den immerhin sehr hohen Sauerstoffgehalt in den Tiefen des südlichen Golfdrittels mitbedingende verticale Wasseraustausch vollzieht sich, wie schon bei der Besprechung der Verhältnisse knapp über dem Grunde hervorgehoben wurde, in den nördlichen, einen allmälig ansteigenden Boden besitzenden Golftheilen.

Zum Schlusse die Vertheilung des Sauerstoffes in ganz geringen Wassertiefen besprechend, sei zunächst erwähnt, dass in dem Wasserbecken, welches das Gebiet der ehe-

maligen Bitterseen auf der Landenge von Suez ausfüllt und durch den Suezcanal mit Mittelmeer und Rothem Meer in Verbindung steht, unter Station 7 [1] knapp über dem nur 10 *m* tiefen Grunde ein auffallend geringer Sauerstoffgehalt gleich 83% des berechneten angetroffen wurde. Der etwas grössere Salzgehalt der unteren Wasserschichten erschwert ihre Durchmischung mit dem sauerstoffreichen Wasser der Oberfläche, so dass die am Grunde vorhandenen, zum Theil von Dampfern herrührenden organischen Stoffe den Sauerstoff in dem angeführten Maasse verringern konnten.

Im Golf von Suez wurden an vier Stellen Wasserproben aus 20 *m* auf ihren Sauerstoffgehalt geprüft, und zwar Anfangs März. Der grösste Sauerstoffgehalt, um 5% mehr als nach der Wassertemperatur zu erwarten, ergab sich unter der in der Mitte der Golflänge gelegenen Station 183; je 96% des berechneten Sauerstoffes fanden sich unter den an den beiden Golfenden gelegenen Stationen 178 und 202, 94% unter Station 179. Die Meerestiefen betrugen 50, 45, 73 und 50 *m*. Die in 20 *m* angetroffenen Sauerstoffmengen waren gleich oder nahezu gleich den oben angeführten, knapp über dem Grunde gefundenen. Unter der nahe bei Suez gelegenen Station 178 war das Wasser in 20 *m* sogar ein wenig ärmer an Sauerstoff als knapp über dem 45 *m* tiefen Grunde.

Muss es schon auffallen, dass im Golf von Suez, welcher wegen seiner geringen Tiefe Pflanzenleben in seiner ganzen Wassermasse ermöglicht, nur an einer Stelle ein Überschuss von Sauerstoff angetroffen worden ist, so zeigte sich in dem einer speciellen Untersuchung unterworfenen, von Korallenriffen umschlossenen und durchzogenen, seichten Gebiet vor Mersa Halaïb noch deutlicher, dass durchaus nicht immer in seichten, an Organismen reichen Meerestheilen besonders viel Sauerstoff producirt wird und erhalten bleibt.

An zwei aufeinander folgenden Novembertagen wurde dieses Korallengebiet, welches, wie die Karte [2] zeigt, durch eine (flache) Insel vor der hier aus Norden kommenden Ufer-

[1] Siehe Karte V.

[2] Siehe Karte VI.

Unter Station 129, ganz wenig südlich von den Brüderinseln, wo der Sauerstoffgehalt in 100 *m* Tiefe 96% des berechneten betrug, war derselbe in 200 *m* Tiefe auf 60% des berechneten gesunken, näherte sich also schon dem knapp über dem 806 *m* tiefen Grunde gefundenen Werth (51%).

Unter der weit nördlich von den Brüderinseln, in grösserer Entfernung von der afrikanischen Küste und über dem Gebiet grösster Tiefen gelegenen Station 136 wurden, wohl in Folge des Umstandes, dass hier durch die Bewegung der gesammten Wassermasse Theile der sauerstoffreichen obersten Meeresschicht zum Untertauchen veranlasst werden, in 600 *m* (bei einer Meerestiefe von 1135 *m*) 64% des berechneten Sauerstoffes gefunden, also mehr als auf Station 129 in 200 *m*.

Unter der näher der arabischen Küste gelegenen Station 151 überwiegt wieder das Aufsteigen von sauerstoffarmem Wasser gegen die Oberfläche und gegen die Küste zu. Daselbst wurden in 400 *m* Tiefe (bei einer Meerestiefe von 764 *m*) nur 48% des berechneten Sauerstoffes vorgefunden.

Unter der weiter nördlich und näher dem Gebiet der grössten Tiefen gelegenen Station 153 ergab sich in 300 *m* Tiefe (bei einer Meerestiefe von 900 *m*) wieder ein etwas höherer Sauerstoffgehalt, nämlich 54% des berechneten.

Im Golf von Akaba wurden unter der annähernd in seiner Mitte befindlichen Station 220 in 500 *m* Tiefe (bei 1287 *m* Meerestiefe) 70% des berechneten Sauerstoffgehaltes angetroffen, d. h. ebensoviel als fast überall knapp über dem Grunde des südlichen Drittels dieses Golfes. Wegen der Schmalheit des Golfes kann offenbar in der Golfmitte das sauerstoffreiche Wasser des 100 *m*-Horizontes nicht zum Untertauchen bis 500 *m* gebracht werden. Der den immerhin sehr hohen Sauerstoffgehalt in den Tiefen des südlichen Golfdrittels mitbedingende verticale Wasseraustausch vollzieht sich, wie schon bei der Besprechung der Verhältnisse knapp über dem Grunde hervorgehoben wurde, in den nördlichen, einen allmälig ansteigenden Boden besitzenden Golftheilen.

Zum Schlusse die Vertheilung des Sauerstoffes in ganz geringen Wassertiefen besprechend, sei zunächst erwähnt, dass in dem Wasserbecken, welches das Gebiet der ehe-

maligen Bitterseen auf der Landenge von Suez ausfüllt und durch den Suezcanal mit Mittelmeer und Rothem Meer in Verbindung steht, unter Station 7 [1] knapp über dem nur 10 *m* tiefen Grunde ein auffallend geringer Sauerstoffgehalt gleich 83% des berechneten angetroffen wurde. Der etwas grössere Salzgehalt der unteren Wasserschichten erschwert ihre Durchmischung mit dem sauerstoffreichen Wasser der Oberfläche, so dass die am Grunde vorhandenen, zum Theil von Dampfern herrührenden organischen Stoffe den Sauerstoff in dem angeführten Maasse verringern konnten.

Im Golf von Suez wurden an vier Stellen Wasserproben aus 20 *m* auf ihren Sauerstoffgehalt geprüft, und zwar Anfangs März. Der grösste Sauerstoffgehalt, um 5% mehr als nach der Wassertemperatur zu erwarten, ergab sich unter der in der Mitte der Golflänge gelegenen Station 183; je 96% des berechneten Sauerstoffes fanden sich unter den an den beiden Golfenden gelegenen Stationen 178 und 202, 94% unter Station 179. Die Meerestiefen betrugen 50, 45, 73 und 50 *m*. Die in 20 *m* angetroffenen Sauerstoffmengen waren gleich oder nahezu gleich den oben angeführten, knapp über dem Grunde gefundenen. Unter der nahe bei Suez gelegenen Station 178 war das Wasser in 20 *m* sogar ein wenig ärmer an Sauerstoff als knapp über dem 45 *m* tiefen Grunde.

Muss es schon auffallen, dass im Golf von Suez, welcher wegen seiner geringen Tiefe Pflanzenleben in seiner ganzen Wassermasse ermöglicht, nur an einer Stelle ein Überschuss von Sauerstoff angetroffen worden ist, so zeigte sich in dem einer speciellen Untersuchung unterworfenen, von Korallenriffen umschlossenen und durchzogenen, seichten Gebiet vor Mersa Halaïb noch deutlicher, dass durchaus nicht immer in seichten, an Organismen reichen Meerestheilen besonders viel Sauerstoff producirt wird und erhalten bleibt.

An zwei aufeinander folgenden Novembertagen wurde dieses Korallengebiet, welches, wie die Karte [2] zeigt, durch eine (flache) Insel vor der hier aus Norden kommenden Ufer-

[1] Siehe Karte V.

[2] Siehe Karte VI.

strömung geschützt ist, sich also in der Lage befindet, Eigenthümlichkeiten des zwischen Korallenriffen vorhandenen Wassers festzuhalten, in einem Boote des Expeditionsschiffes befahren. Wasserproben wurden mit Hilfe des Meyer-Mill'schen Schöpfapparates [1] emporgeholt, und jedesmal Theile von ihnen unter Ausschluss des Luftsauerstoffes in Literflaschen einfliessen gelassen. Um sie auch fernerhin, bis zu der erst einige Stunden später im Schiffslaboratorium auszuführenden Sauerstoffbestimmung, vor der Berührung mit Luft zu schützen, wurden vor dem Verschliessen der bis an den Rand gefüllten Fritzner'schen Flaschen in dieselben als Luftpolster an beiden Enden durch Kautschukplättchen geschlossene Kautschukröhren von 14 *cm* Länge und 14 cm^3 Rauminhalt gebracht.

Am meisten Sauerstoff, gleich 89% des berechneten, fand sich knapp über nur $3^1/_2$ *m* tiefem Meeresboden unter Beobachtungspunkt μ in einer vor jeder Strömung besonders geschützten kleinen Bucht an der Westseite des der Küste vorgelagerten Riffstreifens. 87% des berechneten Sauerstoffes waren unter dem benachbarten Punkt λ knapp über 2 *m* tiefem Grunde und zwischen mächtigen, vielfarbigen Korallenstöcken vorhanden, 86% unter Punkt β, knapp bei der Landungsstelle von Mersa Halaïb, über 6 *m* tiefem Grunde, sowie auch unter ι, im Tiefenwasser zwischen der Küste und dem vorgelagerten Riffstreifen, über 21 *m* tiefem Grunde. An einer weiter nördlich gelegenen Stelle dieses Tiefenwassers, unter Punkt γ wurden über dem daselbst 40 *m* tiefen Grunde 83% gefunden.

Es ist möglich, dass von den aus den grössten Tiefen der Hochsee gegen die Küste und zur Oberfläche drängenden sauerstoffarmen Wassermassen Theile zwischen die einzelnen Korallenriffe, besonders durch das zwischen dem Nordende des Riffstreifens und der Insel gelegene tiefe Fahrwasser

[1] H. R. Mill in: The Scottish Marine Station for scientific research, Granton near Edinburgh, its work and prospects, 1885. Der von Negretti & Zambra (London) bezogene Apparat stellt eine handliche Modification des H. A. Meyer'schen Wasserschöpfers dar. Durch den Maschinenleiter S. M. Schiffes »Pola«, Herrn Höhm waren im Seearsenal zu Pola die beiden Kautschukringe, auf welche das Mantelrohr in der Meerestiefe aufzufallen hat, durch messingene Ventilplatten mit konischen Rändern ersetzt worden.

insoweit gelangen, dass sie die Sauerstoffproduction im Korallengebiet an den Procentzahlen des Sauerstoffes nicht bemerken lassen.

Kohlensäure.

Ein sehr einfaches Mittel, auch ganz geringe Änderungen im Kohlensäuregehalt festzustellen, bietet die Prüfung auf den Grad der alkalischen Reaction des Meerwassers.

Ist unter dem Einfluss pflanzlicher Organismen ein Theil der halbgebundenen Kohlensäure unter Kohlenstoffassimilation und Sauerstoffproduction gespalten worden, dann zeigt sich die dadurch vergrösserte Menge von Monocarbonat durch eine verstärkte alkalische Reaction zu Phenolphtaleïn an. Ist durch Oxydation organischer Stoffe Kohlensäure entstanden, so gibt sich dies durch Verringerung oder Fehlen der alkalischen Reaction kund.

Ebenso wie beim Sauerstoff wurden auch bei der Kohlensäure bei weitem die meisten Prüfungen einerseits in der 100 *m* unter der Meeresoberfläche befindlichen Wasserschicht, anderseits knapp über dem Meeresgrunde vorgenommen.

Im 100 *m*-Horizont des Golfes von Akaba wurde nur an einer Stelle, nämlich unter Station 230 der normale Grad von alkalischer Reaction des Meerwassers angetroffen. An den 14 anderen untersuchten Stellen war die alkalische Reaction immer geringer als in gewöhnlichem Meerwasser. Die Verringerung war gleich —1 [1] unter den in der südlichen Golfhälfte gelegenen Stationen 207, 209, 212, 213, 215, 219 und 220, während die nördliche Hälfte — wegen stellenweisen Stattfindens reichlicheren Emporsteigens von Tiefenwasser — grössere Schwankungen aufwies. Hier war die Verringerung der alkalischen Reaction gleich —1 unter den Stationen 225, 234 und 236, gleich —2 unter den Stationen 227, 232 und 238, gleich —3 unter der Station 221.

Im Verhältniss zur Ausdehnung der Oberfläche ist der Golf von Akaba viel tiefer als die Hochsee des Rothen Meeres.

[1] In Betreff der Scala, welche die Grade der Verringerung und Verstärkung der alkalischen Reaction des Meerwassers angibt, siehe Abschnitt »Untersuchungsmethoden«.

In letzterer wird insofern eine Durchmischung der übereinander befindlichen Wasserschichten leichter erfolgen, als wegen der grossen horizontalen Ausdehnung der Wassermassen unter dem Einfluss der Bewegung des gesammten Wassers schon eine ganz geringe Abweichung der Strömungsrichtung von der Horizontalen genügt, um zu einer bestimmten Wasserschicht, z. B. zu der in 100 *m* Tiefe aus grösseren oder geringeren Entfernungen Wasser der unteren oder oberen Schichten gelangen zu lassen. Sollte hierbei in Folge rascherer Durchmischung der oberen Meeresschichten der Austausch von Wasser zwischen der Meeresoberfläche und dem 100 *m*-Horizont grösser sein, als der Austausch zwischen ihm und den unteren Schichten, so müssten sich in diesem Horizont wegen der an der Meeresoberfläche möglichen Abgabe von Kohlensäure an die Atmosphäre und wegen der in den obersten Wasserschichten durch pflanzliche Organismen veranlassten Kohlensäureverringerung vorwiegend normale oder verstärkte alkalische Reactionen des Meerwassers finden.

Wegen der Kleinheit seines Beckens, wegen des häufigen Anpralles seiner sich bewegenden Wassermasse an unterseeische Abhänge kann im Golfe von Akaba die Bewegungsrichtung leichter von der Horizontalen abweichen als in der Hochsee. [1] Dadurch, dass immer wieder neue Wassermassen an die Golfoberfläche oder nahe an dieselbe gebracht werden, wird sowohl der Kohlensäureaustausch mit der Atmosphäre, als auch das Gedeihen pflanzlicher, freischwimmender Organismen und somit die Verstärkung der alkalischen Reaction des Meerwassers erschwert. Wenn sich in der Hochsee das Wasser der obersten Schichten nahezu horizontal weiterbewegt, also dem Sonnenlicht zugänglich bleibt, so muss dies das Pflanzenleben so weit fördern, dass die alkalische Reaction des Meerwassers im 100 *m*-Horizont zumeist verstärkt oder wenigstens vor einer Verringerung bewahrt wird.

Es wurden in der Hochsee 38 Stellen des 100 *m*-Horizontes auf die alkalische Reaction des Wassers geprüft. Nur an

[1] Es ist möglich, dass die dadurch veranlasste Unregelmässigkeit der Niveaufläche des Golfes es den Winden erleichtert, in kurzer Zeit, wie öfters Gelegenheit war zu beobachten, hohe Wellen zu erzeugen.

7 Stellen ergab sich eine schwächere Reaction als in gewöhnlichem Meerwasser, und zwar war die Verringerung der alkalischen Reaction immer nur gleich —1. An 16 Stellen wurde die normale Reaction des Meerwassers angetroffen, an 15 Stellen eine verstärkte Reaction.

Das im 100 *m*-Horizont der Hochsee gefundene Maximum der alkalischen Reaction war gleich +3. Es war unter Station 101, also in dem mittleren Theil der Meeresbreite, über dem Gebiet der grössten Tiefen. Dahin konnte sich Wasser der obersten Schichten lange Zeit im Sonnenlichte bewegt haben Ebenfalls in diesem mittleren Theile der Meeresbreite wurden Verstärkungen der alkalischen Reaction gleich +2 angetroffen unter den Stationen 70, 72, 88, 113, 114 und 149. Näher den Küsten wurde dieselbe Verstärkung +2 als ein Zeichen des Fehlens daselbst aufsteigender Strömungen beobachtet: in der gegen Jambo gerichteten Ausbuchtung des Meeres unter den Stationen 95 und 99, sowie an der afrikanischen Küste unter den Stationen 104 und 110, wo wegen der Nachbarschaft des beide Gebiete grösster Tiefen trennenden unterseeischen Rückens ein langsameres Zuströmen von Wassermassen gegen die Mittellinie des Meeres, mithin ein längeres Verweilen derselben Wassermassen im Küstengebiet zu erwarten ist.

Eine geringere Verstärkung der alkalischen Reaction, gleich +1, wurde unter den in den mittleren Theilen der Meeresbreite gelegenen Stationen 30, 33 und 160 angetroffen und näher der arabischen Küste unter Station 125, über einer gegen die Küste gerichteten Ausbuchtung des mehr als 500 *m* tiefen Gebietes.

Die normale alkalische Reaction ergab sich in den mittleren Theilen der Meeresbreite unter den Stationen 75, 119, 128 136 und 155. Näher der Küste wurde, wegen des Fehlens oder wegen des geringen Maasses aus der Tiefe aufsteigender Bewegung, die normale Reaction angetroffen unter den in einer Erweiterung des Seebeckens gelegenen Stationen 47, 73, 76 und 79, ferner unter Station 102 über einer gegen Ras Benas zugekehrten Ausbuchtung des mehr als 500 *m* tiefen Gebietes, ferner unter den Stationen 129 und 131. Vor der diesen beiden Stationen benachbarten Stadt Koseïr tritt das mehr als 500 *m* tiefe Gebiet bis knapp an die Küste heran, so dass sich ein

auch für die Verhältnisse des Rothen Meeres besonders steiler unterseeischer Abfall der Küste ergibt. Hier dürfte also das Aufsteigen von Tiefenwasser unmittelbar an der Küste erfolgen.[1] Die normale alkalische Reaction ergab sich ferner unter den Stationen 151 und 153, also an Stellen, welche zwar von der Küste weit entfernt, jedoch dem der Küste vorgelagerten seichten Korallengebiet nahe sind. Wenig südlich von der Strasse von Tiran, östlich vom Ras Mohammed, der Südspitze der Sinaïhalbinsel, noch über dem 1000 *m* tiefen Gebiet, wurde unter Station 255 in 100 *m* Tiefe ebenfalls die normale Reaction des Meerwassers festgestellt.

Etwas südlich von der, dem Golfe von Suez vorgelagerten Insel Scheduan wurde unter Station 18 Ende October in 100 *m* Tiefe die normale alkalische Reaction, unmittelbar daneben unter Station 166 Mitte Februar eine verringerte alkalische Reaction, gleich -1, vorgefunden. Dieselbe unbedeutende Verringerung ergab sich unter den Stationen 42, 67, 69, 156, 165 und 203.

Was das knapp über dem Grunde befindliche Wasser betrifft, so ergab sich, wie schon bei der Beschreibung der Untersuchungsmethoden hervorgehoben worden, ebenso wie im östlichen Mittelmeer und mit einer einzigen Ausnahme auch im Marmara-Meer, dass die alkalische Reaction des Meerwassers trotz der in den Meerestiefen vor sich gehenden Oxydation organischer Substanzen erhalten bleibt. Die Oxydation schreitet eben auch hier nur zum allergeringsten Theil bis zur Bildung von Kohlensäure vor. Der grösste Theil des verbrauchten Sauerstoffes dient nur zur Bildung von Zwischenproducten der Oxydation organischer Substanzen.

---

[1] Während des zweiten Aufenthaltes in Koseïr erwarb der leitende Zoologe der Expedition Herr Hofrath Steindachner von einem Bewohner der Stadt einen eingetrocknet aufbewahrten Tiefseefisch, welcher am Strande gefunden, vorher wohl durch die aus den Tiefen aufsteigende Wasserbewegung zur Oberfläche gebracht worden war. Bei Sherm Sheich neben der Südspitze der Sinaï-Halbinsel, wo das mehr als 500 *m* tiefe Gebiet ebenfalls bis knapp an die Küste herantritt, fand Herr Custos-Adjunct Siebenrock am Strand einen todten Tiefseefisch.

Wenn man von den weniger als 100 *m* tiefen Meerestheilen absieht, so ist ferner hervorzuheben, dass über dem Meeresgrund an allen untersuchten Stellen eine geringere alkalische Reaction des Wassers gefunden wurde als in gewöhnlichem Meerwasser. In den Tiefen des Golfes von Akaba ist die Verringerung der alkalischen Reaction bedeutender als in den Tiefen der Hochsee, das Wasser in jenem Golfe ist also mehr befähigt lösend auf Bestandtheile des Meeresgrundes einzuwirken, als das Wasser der Hochsee.

Im Golfe von Akaba wurde an 18 Stellen durch Prüfung auf die alkalische Reaction des Wassers die über dem Meeresgrunde eingetretene Zunahme der Kohlensäure nachgewiesen. An der Hälfte der Stellen war der Grad der alkalischen Reaction gleich —4; es war dies der Fall unter den Stationen 216, 219, 221, 227, 230, 236, 238, 250 und 252. An vier Stellen war der Grad der alkalischen Reaction gleich —3, nämlich unter den Stationen 213, 215, 225 und 232. Unter den Stationen 207, 209, 212, 214 und 234 war der Grad der alkalischen Reaction gleich —2.

Von 36 in der Hochsee knapp über dem Meeresgrunde geschöpften Wasserproben zeigten nur 3, nämlich die von den Stationen 129, 131 und 255, den mit —4 bezeichneten geringen Grad der alkalischen Reaction. —3 wurde angetroffen unter den Stationen 67, 69, 79, 88, 99, 101, 120, 125, 128, 160 und 166, —2 unter den Stationen 33, 47, 70, 155, 156, 165 und 203, —1 unter den Stationen 18, 27, 44, 46, 55, 57, 72, 73, 75, 76, 85, 95, 113, 114 und 149.

Von den 15 letztgenannten Stationen liegen 10 in dem südlichen, eine Erweiterung des Beckens der Hochsee darstellenden Theile zwischen Ras Benas und der Stadt Dschidda Wenn man einen zwischen Ras Benas und der gegenüber befindlichen arabischen Küstenstrecke nördlich von Jambo gelegenen Meeresstreifen als etwas verengtes Grenzgebiet zwischen dem südlichen, erweiterten Theile und dem nördlichen, längeren und gleichmässig breiten zunächst ausser Acht lässt, so vertheilen sich die erhaltenen Werthe in folgender Weise:

In dem südlich von Ras Benas gelegenen Meerestheil ist das Wasser knapp über dem Grunde an 15 Stellen auf den

Grad seiner alkalischen Reaction geprüft worden; an 10 Stellen hat sich dieselbe gleich —1, an 3 Stellen gleich —2 und an 2 Stellen gleich —3 gezeigt.

In dem nördlich von Ras Benas gelegenen Meerestheil haben von 16 Stellen 5 Stellen —1, 4 Stellen —2, 4 Stellen —3 und 3 Stellen —4 ergeben.

Das Wasser im nördlichen Theil der Hochsee ist also durchschnittlich weniger alkalisch, d. h. reicher an Kohlensäure und deshalb mehr befähigt, lösend auf Theile des Meeresgrundes zu wirken als das Wasser im südlichen Theil der Hochsee.

In dem diese beiden Theile der Hochsee trennenden Gebiet zwischen Ras Benas und der arabischen Küste hat sich an allen fünf untersuchten Stellen die alkalische Reaction gleich gering, nämlich gleich —3 gezeigt. Es ist also hier in besonders hohem Maasse eine Bedingung für das Vorsichgehen von Lösungserscheinungen auf dem Meeresgrunde vorhanden.

Die Vermehrung der Kohlensäure ist durchaus nicht immer abhängig von der Verminderung des Sauerstoffgehaltes in den Meerestiefen. Während in den Tiefen der beiden Theile der Hochsee und des Golfes von Akaba die Kohlensäure umsomehr vorwaltet, die alkalische Reaction umso schwächer ist, je weiter nördlich ein jedes von diesen drei Gebieten liegt, nimmt, wie sich aus den im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Zahlen ergibt, der Sauerstoffgehalt gegen Norden zu. Je nach Menge und Art der zur Oxydation gelangenden organischen Stoffe, vor Allem je nachdem ob es sich dabei um kleine von den Strömungen fortgetragenen Organismen pflanzlicher oder thierischer Natur handelt, je nach Geschwindigkeit und Richtung der Wasserbewegung, je nachdem ob die organischen Schwimmkörperchen früher oder später auf dem Meeresgrund zur Ablagerung gelangen, führt der in den Meerestiefen verbrauchte Sauerstoff blos zur Bildung von Zwischenproducten der Oxydation oder auch zu der kleiner Mengen von Kohlensäure.

Im seichten Golf von Suez wurde an sechs Stellen das Wasser über dem Grunde auf seine alkalische Reaction geprüft.

An vier Stellen, nämlich unter den Stationen 12, 145, 178 und 183, fand sich die gewöhnliche alkalische Reaction des Meerwassers, an zwei Stellen, unter den Stationen 179 und 202, war sie um ganz wenig verringert, gleich —1.

Was die Strecke des Canales von Suez betrifft, so wurde auf der noch im Hafen von Port Said gelegenen Station 1 die alkalische Reaction des Wassers etwas verringert gefunden, nämlich an der Oberfläche gleich —1, in 5 *m* gleich —2 und über dem 9 *m* tiefen Grunde gleich —3. Das Oberflächenwasser der im nördlichen Theil der ausgebaggerten Canalstrecke gelegenen Station 4 besass die gewöhnliche alkalische Reaction des Meerwassers. Auf Station 5 im Timsahsee, in welchen etwas Nilwasser aus dem Süsswassercanal gelangt, war die alkalische Reaction des Oberflächenwassers und des Wassers in 5 *m* Tiefe etwas verstärkt, gleich +2, während das Wasser über dem 7 *m* tiefen Grunde die normale alkalische Reaction zeigt. In dem das Gebiet der ehemaligen Bitterseen einnehmenden Wasserbecken der südlichen Canalhälfte wurden drei Stellen geprüft. Das Oberflächenwasser der Station 6 wies die normale, das der Station 8 eine ganz schwach verringerte, —1 betragende, alkalische Reaction auf; unter Station 7 war knapp über dem 10 *m* tiefen Grunde eine ziemlich starke Verringerung, gleich —4. Im südlichsten Theil der ausgebaggerten Canalstrecke zeigte auf Station 10 das Oberflächenwasser die normale alkalische Reaction des Meerwassers.

An einer Anzahl von Stellen des Rothen Meeres wurde Oberflächenwasser auf den Grad der alkalischen Reaction untersucht, sowie auch Wasser aus Meeresschichten, welche weder dem 100 *m*-Horizont angehören, noch knapp über dem Grunde sich befinden.

Von diesen Wasserproben zeigten die normale Reaction die Oberflächenwässer der Stationen 12, 18, 26 und 40, sowie das 20 *m*-Wasser der Station 183. Eine verstärkte alkalische Reaction, und zwar eine solche gleich +1, war den Oberflächenwässern der Stationen 16, 67, 69 und auf Station 22, an der Südseite der Brüderinseln, sowohl dem Oberflächen-, als dem 10 *m*- und dem Boden- (87 *m*-) Wasser eigen. Eine verringerte alkalische Reaction fand sich, und zwar gleich —1 in

den 20 *m*-Wässern der Stationen 178, 179 und 202, sowie im 500 *m*-Wasser der Station 55, gleich —2 im 400 *m*-Wasser der Station 151, gleich —3 im 200 *m*-Wasser der Station 129, im 600 *m*-Wasser der Station 136, im 300 *m*-Wasser der Station 153 und im 500 *m*-Wasser der Station 220.

Dienen diese Werthe zur Ergänzung und Bestätigung des über die Vertheilung der Kohlensäure im 100 *m*-Horizont und knapp über dem Meeresgrunde Gesagten, so bezieht sich das Folgende auf einen Theil jenes Randes des Rothen Meeres, welcher in erheblicher Breite von Korallenbildungen erfüllt ist.[1]

In dem Gebiet der Korallenriffe vor Mersa Halaïb gelangten 13 Stellen zur Prüfung auf den Grad der alkalischen Reaction. Die normale alkalische Reaction wurde in den Oberflächenwässern der Punkte α, ε und η, sowie im Boden-(6 *m*-) Wasser des Punktes β beobachtet. Etwas verstärkte alkalische Reaction, nämlich gleich +1, fand sich im Oberflächen- und Boden- (40-) Wasser des Punktes γ, sowie in den Oberflächenwässern der Punkte ϑ und $\varkappa$. Verringert war die alkalische Reaction, und zwar gleich —1 im Oberflächenwasser des Punktes ζ und im Boden-(21 *m*-)Wasser des Punktes ι, gleich —3 im Oberflächenwasser des Punktes δ und im Boden-(2 *m*-)Wasser des Punktes λ, gleich —4 im Boden-($3^1/_2$ *m*-) Wasser des Punktes μ.

Die zahlreichen und vielverzweigten Korallenstöcke, welche ein Riff zusammensetzen, tragen gallertartige, verschiedene Färbungen aufweisende Hüllen. Diese Hüllen, sowie die mannigfach geformten und gefärbten Thiere, welche sich oft in erstaunlicher Menge im Riffgebiet festsitzend, kriechend und schwimmend aufhalten, liefern Kohlensäure und andere, zumeist organische Säuren, welche aus den im Meerwasser gelösten Carbonaten Kohlensäure austreiben, also die alkalische Reaction des Meerwassers vermindern.

Während in den an Leben überhaupt, sowie auch an Pflanzenleben ungemein reichen Gebieten der Korallenriffe ebenso wie in den obersten Schichten des tiefen Meeres die, Möglichkeit vorhanden ist, dass Kohlensäure durch die Pflan-

[1] Siehe die Karte III.

zen entfernt wird, entfällt in den so gut wie vollständig finsteren Meerestiefen diese Möglichkeit ganz oder fast ganz, was eben, wenn nicht die gesammte Wassermasse eines Meeres entsprechend durchmischt wird, zur Folge hat, dass in den Tiefen die alkalische Reaction des Wassers verringert ist.

Was das im Schlamm des Meeresgrundes vorhandene, mit dem Belknap-Loth emporgeholte und dann filtrirte Wasser betrifft, auf dessen Reaction zu Phenolphtaleïn an 39 Stellen geprüft wurde, so ergab sich Folgendes:

An fünf ziemlich weit von einander entfernten Stellen der Hochsee, nämlich unter den Stationen 75, 119, 125, 128 und 131 war im Schlammwasser die alkalische Reaction verschwunden und hatte dieselbe einer ganz schwach sauren, kohlensauren Reaction Platz gemacht.

Eine kaum merkliche alkalische Reaction, gleich —7, fand sich in den Schlammwässern der Stationen 85, 114 und 215, von welchen die letzte dem Golfe von Akaba angehört, eine etwas stärkere, gleich —6, in den Schlammwässern der Stationen 72, 101, 149, 155, 160, 209 und 216, von welchen die beiden letzten dem Golfe von Akaba angehören.

Eine alkalische Reaction gleich —5, d. h. auch noch eine schwächere alkalische Reaction als in irgend einer der dem freibeweglichen Meerwasser entnommenen Proben, fand sich in den Schlammwässern der Stationen 44, 57, 99, 129, 153, 165, ferner der im Golfe von Akaba gelegenen Stationen 232 und 235, endlich der im Golfe von Suez gelegenen Stationen 145 und 179.

Die alkalische Reaction —4, d. h. die gleiche Stärke derselben wie bei den über dem Meeresgrunde, in der Hochsee und im Golfe von Akaba, gefundenen Minimalfällen, war dem Wasser des Grundschlammes in der Hochsee unter den Stationen 42, 55, 95, im Golf von Akaba unter den Stationen 207, 213 219, 230, 236, im Golf von Suez unter der Station 178 eigen.

Die alkalische Reaction —3 wurde nur im Schlammwasser der Station 46, —2 nur in dem der Station 212 (Golf von Akaba), —1 nur in dem von Station 18 angetroffen. Die normale alkalische Reaction des Meerwassers ergab sich im Grundschlamm blos unter der, nahe der afrikanischen Küste bei Koseïr gele-

genen Station 27 und unter der im nördlichsten Theil des Golfes von Suez, ebenfalls nahe unter Land gelegenen Station 12.

An 35 Stellen des Meeresgrundes ist sowohl das den Schlamm durchdringende als auch das knapp über dem Schlamm befindliche Wasser auf die alkalische Reaction geprüft worden. Nur an 6 Stellen stimmten in diesen beiden Wässern die Grade der alkalischen Reaction mit einander überein, und zwar in der Hochsee nur unter Station 18, im Golf von Suez nur unter Station 12, im Golf von Akaba nur unter den Stationen 212, 219, 230 und 236. An allen anderen Stellen war die alkalische Reaction im Schlammwasser geringer als im Wasser über dem Grunde. Die Verringerung der alkalischen Reaction, beziehungsweise die an den oben angeführten fünf Stellen vorgefundene schwach saure, kohlensaure Reaction des Schlammwassers ist wohl darauf zurückzuführen, dass die auf dem Meeresgrunde abgelagerten organischen Schwimmkörperchen mehr oder weniger befähigt sind, bei fortschreitender Oxydation Kohlensäure zu liefern, oder organische Säuren, welche aus den im Wasser gelösten oder aus den in den Schlammtheilchen selbst enthaltenen Carbonaten Kohlensäure freimachen.

An einer grossen Anzahl von Stationen wurde durch Kochen mit überschüssiger titrirter Salzsäure und Zurücktitriren mittelst Barytwassers unter Zuhilfenahme von Phenolphtaleïn als Indicator jene Kohlensäure festgestellt, welche im Meerwasser an Basen gebunden, ganz gebunden ist.

Als mittleren Werth für den Atlantischen Ocean hat Tornoe[1] per Liter 0·053 *g* ganz gebundener Kohlensäure erhalten, für alle Oceane Dittmar[2] 0·054 *g*. In beiden Fällen waren die grössten Differenzen zwischen verschiedenen Wasserproben 4—5 *mg*.

Was das den Grundschlamm durchsetzende Wasser betrifft, so ergaben sich als Maximum 0·050 *g* unter Station 42, dann 0·047 *g* unter den Stationen 178 und 212, 0·044 *g* unter den Stationen 131, 153, 165, 179 und 213, 0·043 *g* unter der Sta-

[1] Aus den »Voeringen«-Berichten im Journal f. prakt. Chemie, N. F. *20*, 44 (1879).

[2] »Challenger«-Berichte, Physics and Chemistry, Vol. I (1884).

tion 145, 0·042 *g* unter den Stationen 95, 119, 125, 128, 155, 216, 230, 235 und 236, 0·041 *g* unter Station 207, 0·040 *g* unter den Stationen 99, 101, 114, 219 und 232, 0·039 *g* unter den Stationen 85 und 215, endlich als Minimum 0·037 *g* unter Station 129.

Das knapp über dem Meeresgrunde geschöpfte Wasser enthielt durchaus etwas grössere Mengen ganz gebundener Kohlensäure als das an denselben Beobachtungsstationen durch Filtriren der schlammigen Lothproben erhaltene Wasser. Knapp über dem Meeresgrunde ergaben sich im Maximum 0·051 *g* unter Station 178, 0·050 *g* unter Station 69, 0·049 *g* unter den Stationen 202 und 203, 0·048 *g* unter den Stationen 165, 166, 207 und 212, 0·047 *g* unter den Stationen 120, 128, 129, 131, 179, 215 und 230, endlich im Minimum 0·046 *g* unter den Stationen 213 und 238.

Unter Station 153 wurden in 300 *m* Tiefe, bei 900 *m* Meerestiefe, 0·044 *g* ganz gebundener Kohlensäure per Liter gefunden, mithin weniger als an irgend einer Stelle knapp über dem Meeresgrunde. Derselbe geringe Gehalt an ganz gebundener Kohlensäure zeigte sich an zwei Stellen des 100 *m*-Horizontes, nämlich unter den Stationen 102 und 125. An zwei anderen Stellen dieses Horizontes, unter den Stationen 30 und 230, waren 0·048 *g*, an vier anderen Stellen, unter den Stationen 165, 166, 203 und 207 waren 0·049 *g* vorhanden. Ebenfalls 0·049 *g* fanden sich im Oberflächenwasser der Station 26, 0·050 *g* im Oberflächenwasser der Station 40.

Der Gehalt an ganz gebundener Kohlensäure ist also knapp über dem Grunde viel gleichmässiger als in den oberen Schichten des Meeres. Der in manchen Gebieten der letzteren besonders grosse Reichthum an Organismen kann — neben der für die oberste, pflanzenreiche Schicht die Regel ausmachenden Verstärkung der alkalischen Reaction — eine erhebliche Bildung saurer Stoffwechsel- und Verwesungsproducte, mithin eine deutliche Verringerung des Gehaltes an Carbonaten veranlassen.

In dem von Korallenriffen umsäumten und durchzogenen Gebiet vor Mersa Halaïb war das locale Schwanken des Gehaltes an Carbonaten noch auffallender.

0·049 *g* ganz gebundener Kohlensäure per Liter waren im Oberflächenwasser des Punktes η am Nordende der dem offenen Meere nahen kleinen Sandinsel, sowie auch im Boden-($3^1/_2$ *m*-)Wasser des Punktes μ am Innenrand des breiten geraden Riffstreifens, 0·047 *g* im Boden-(21 *m*-)Wasser des Punktes ι im Tiefenwasser zwischen der Festlandsküste und dem Riffstreifen. Zwischen diese und die an Nachbarstellen beobachteten Werthe 0·041, 0·042, 0·044 und 0·046 fällt der im Boden-(40 *m*-)Wasser des Punktes γ ebenfalls im Tiefenwasser zwischen Festlandsküste und Riffstreifen gefundene Werth 0·028 und der im Oberflächenwasser am Westrand der kleinen Sandinsel angetroffene Werth 0·002 *g*. Es war an diesen beiden Stellen der Gehalt an ganz gebundener Kohlensäure viel geringer als in irgend einer der oben angeführten Proben des den Schlamm der Tiefsee durchsetzenden Wassers.

In der Suezcanal-Strecke wurde an vier Stellen das Wasser auf den Gehalt an ganz gebundener Kohlensäure untersucht. 0·067 *g*, also etwas mehr, als der Zunahme des specifischen Gewichtes entspricht, fanden sich im Oberflächenwasser der Station 4, welche in der durch neue Baggerungen verbreiteten Canalhälfte liegt, 0·057 *g* im Boden-(7 *m*-)Wasser der Station 5 im Timsahsee, 0·044 *g* im Boden-(10 *m*-)Wasser der Station 7 im Gebiet der ehemaligen Bitterseen und 0·047 *g* im Oberflächenwasser der Station 9 am Südende dieses Seengebietes.

Zum Vergleiche sei noch angeführt, dass im östlichen Mittelmeer, wo das Wasser in der Regel unter Berücksichtigung des etwas grösseren specifischen Gewichtes, denselben oder fast denselben Gehalt wie das Oceanwasser aufweist, als Minima erhalten worden sind: für die obersten Wasserschichten 0·047 *g*, für die knapp über dem Boden befindliche Wasserschicht 0·051 *g* und für das den Grundschlamm durchsetzende Wasser 0·046 *g* ganz gebundener Kohlensäure per Liter.

Organische Substanzen.

Die Mengen der im Meerwasser gelösten oder in ganz feiner Vertheilung suspendirt enthaltenen organischen Sub-

stanzen wurden durch Behandlung mit übermangansaurem Kalium bei 100° einer vergleichenden Bestimmung unterzogen.

Zunächst seien die im Rothen Meere gefundenen Mengen den im östlichen Mittelmeer angetroffenen gegenübergestellt.

Die Suezcanal-Strecke und das Gebiet der Korallenriffe vor Mersa Halaïb einstweilen bei Seite lassend ist zu erwähnen, dass an 25 Stellen der nördlichen Hälfte des Rothen Meeres das den Schlamm des Meeresgrundes durchsetzende, durch Filtriren der Lothproben gewonnene Wasser mit der alkalischen Lösung von übermangansaurem Kalium behandelt worden ist, und dass dabei im Mittel 7·42 cm^3 Sauerstoff, bei 0° und 760 *mm* Druck gemessen, von einem Liter Schlammwasser aufgenommen worden sind. Im östlichen Mittelmeer hatte die an 60 Stellen vorgenommene Untersuchung des Schlammwassers den Mittelwerth 5·80 cm^3 ergeben.

Das Wasser knapp über dem Meeresgrunde (Bodenwasser) wurde in der nördlichen Hälfte des Rothen Meeres an 27 Stellen auf den Gehalt an organischen Substanzen geprüft. Im Mittel war die Sauerstoffaufnahme gleich 1·28 cm^3. Der im östlichen Mittelmeer bei der an 34 Stellen ausgeführten Untersuchung erhaltene Mittelwerth war gleich 1·58 cm^3.

Das Mittelländische Meer ist im Allgemeinen bedeutend tiefer als das Rothe Meer. Die aus Pflanzen und Thieren bestehenden oder von ihnen abstammenden organischen Schwimmkörperchen finden unter sonst gleichen Umständen im Rothen Meer viel leichter Gelegenheit, sich auf dem Meeresgrunde abzulagern und erst hier bei beginnender oder fortschreitender Verwesung theilweise in Lösung zu gehen, als in dem beiläufig doppelt so tiefen Mittelländischen Meere. Deshalb wohl der grössere Reichthum des Schlammwassers an gelösten organischen Substanzen im Rothen Meer.

Von den einzelnen Theilen des Rothen Meeres erwies sich der seichte Golf von Suez als derjenige, welcher bei weitem am meisten organische Substanzen im Wasser des Grundschlammes enthielt. Das Maximum drückt sich darin aus, dass auf Station 145 ein Liter Schlammwasser aus der Lösung des

übermangansauren Kalium 12·99 cm^3 Sauerstoff aufnahm. Diese Station liegt in der Mitte der Golfbreite, wo sich bei verlangsamter horizontaler Bewegung des Wassers besonders viele organische Schwimmkörperchen zu Boden setzen können. Auf der, in einer Ausbuchtung des nördlichsten Golftheiles gelegenen Station 12, wo sich ebenfalls kleine freischwimmende Organismen, an welchen der Golf von Suez ungemein reich ist, leichter ablagern können, fand sich ein Schlammwasser, welches 12·32 cm^3 Sauerstoff aufnahm. Auf der in der Nähe, jedoch vor einer geraden Küstenstrecke gelegenen Station 178 verbrauchte das Schlammwasser bei der Oxydation der gelösten organischen Substanzen nur 10·53 cm^3, auf der ähnlich gelegenen Station 179 nur 8·74 cm^3 Sauerstoff.

Übertraf also im seichten Golf von Suez der Gehalt des Schlammwassers an organischen Substanzen immer den für das Rothe Meer als Durchschnittswerth gefundenen Betrag, so war das Gegentheil im tiefen Golf von Akaba der Fall. Hier kann in Form kleiner Organismen nur in der obersten, dem vollen Sonnenlichte zugänglichen Wasserschicht reichliches Leben herrschen. In den darunter befindlichen, immer dunkleren Wassermassen werden die zu Boden sinkenden organischen Schwimmkörperchen mit oder ohne Vermittlung von Mikroorganismen durch den im Wasser gelösten Sauerstoff so weit verändert, dass sich überhaupt wenige organische Stoffe auf dem Meeresgrunde ablagern, und dass die, welche zur Ablagerung kommen, weil sie eben schon mehr der Lösung und Oxydation unterlegen sind, nur in geringem Maasse an das den Schlamm durchsetzende Wasser leicht oxydable Theile abgeben können.

Von allen während der Fahrt im Rothen Meere untersuchten Schlammwässern enthielt am wenigsten organische Substanzen, indem es per l nur 4·82 cm^3 Sauerstoff aus übermangansaurem Kalium aufzunehmen vermochte, dasjenige der Station 207, welche in dem südlichsten Theil des mehr als 1000 m tiefen Gebietes im Golfe von Akaba liegt. An den Grenzen des nördlichen Theiles dieses Gebietes liegen die Stationen 216 und 219 einander gegenüber. Beide befinden sich über steilen unterseeischen Abhängen. Unter Station 216 vor der

Ostküste ist das Meer 685 *m*, unter Station 219 vor der Westküste 917 *m* tief. Der ersteren Meeresgrundstelle strömt Wasser aus dem tiefen Golftheil, der letzteren hingegen solches aus der seichteren Golfhälfte zu, welches organische Schwimmkörperchen in grösserer Menge und von geringerem Grade der Verwesung mitbringt. Deshalb wohl beanspruchten die in einem Liter des Schlammwassers der Station 219 gelösten organischen Substanzen 7·39 cm^3 Sauerstoff, während die im Schlammwasser der Station 216 gelösten nur 5·38 cm^3 verbrauchten.

Nach dem für den Sauerstoffverbrauch gefundenen Werth 7·28 cm^3 sind unter der im nördlichsten Theil des Golfes, nahezu in der Mitte der Golfbreite gelegenen Station 236 die Bedingungen für Ablagerung organischer Schwimmkörperchen fast ebenso günstig wie unter der Station 219, wo den aus der nördlichen, seichteren Golfhälfte durch die Wasserbewegung fortgeführten organischen Körperchen Gelegenheit geboten ist, sich an einem steilen unterseeischen Abhang abzusetzen. Etwas geringer, nämlich entsprechend 6·72 und 7·06 cm^3 Sauerstoff, war der Gehalt an organischen Substanzen in den Schlammwässern der ebenfalls in der nördlichen Golfhälfte gelegenen Stationen 230 und 232.

Was die Hochsee betrifft, so ergab sich das Maximum an organischen Substanzen im Schlammwasser der Station 72. Dieselbe liegt über dem Gebiet der grössten Tiefen und weist selbst eine Tiefe von 1150 *m* auf. Hier, beiläufig in der Mitte der südlich vom Ras Benas vorhandenen Meeresverbreiterung beanspruchten die in einem Liter Schlammwasser gelösten organischen Substanzen 9·52 cm^3 Sauerstoff.

Das Minimum an organischen Substanzen, entsprechend 4·93 cm^3 Sauerstoff, ergab sich in der Hochsee unter Station 153, sodass die zwei während der Untersuchungsfahrt überhaupt gefundenen geringsten Werthe an die beiderseitigen Abhänge der unterseeischen Bodenschwellung zwischen dem Becken der Hochsee und dem Becken des Golfes von Akaba geknüpft sind.

In den dreizehn übrigen Fällen, in welchen Schlammwasser der Hochsee auf den Grad der möglichen Sauerstoffaufnahme

aus übermangansaurem Kalium geprüft wurde, ergab sich neunmal ein kleinerer und nur viermal ein grösserer Werth als das 7·42 cm^3 Sauerstoff betragende Mittel aus allen während der Expedition an Schlammwässern ausgeführten Bestimmungen.

Ebenso wie das in der Hochsee beobachtete Maximum betreffen auch die vier anderen, das Mittel übersteigenden Werthe Stellen des Grundes in der Meereserweiterung südlich vom Ras Benas. In diesem, die grössten Tiefen aufweisenden, nahezu die Mitte der Gesammtlänge des Rothen Meeres einnehmenden Gebiet kann anscheinend die wirbelartige Bewegung des gesammten Wassers auf dem Wege absteigender Strömungen organische Schwimmkörperchen leichter und in weniger verwestem Zustande zum Meeresgrunde führen und dort ablagern, als in den nördlichen zwei Dritteln der untersuchten Hochsee, deren Wasserbewegung sich an die der Meereserweiterung angliedert, und wo in dem, einen fast flachen Boden aufweisenden und von parallelen Gestaden begrenzten Becken ein ausgesprochenes Nordwärtsziehen der Wassermassen längs der Ostküste und Südwärtsziehen längs der Westküste zu erwarten ist.

Vor, beziehungsweise etwas südlich von Jambo, an der Nordgrenze der Meereserweiterung, erstreckt sich die über 500 *m* tiefe Hochsee in Form zweier unterseeischer Buchten in das Gebiet der Korallenriffe hinein. In der nördlichen Ausbuchtung, unter Station 99, beanspruchten die im Schlammwasser gelösten organischen Substanzen 7·62, in der etwas weiter südlich, unter Station 95 gelegenen, 8·06 cm^3 Sauerstoff. Die zwei anderen, den Mittelwerth übertreffenden Beträge wurden unter Station 42 in der Südwestecke der Meereserweiterung und unter Station 101 in der Höhe von Ras Benas festgestellt. Letztere Station liegt ebenso wie die das Maximum aufweisende Station 72 in dem tiefsten, annähernd das mittlere Drittel der Meeresbreite einnehmenden Streifen.

Im südlichen Theil dieses Meeresstreifens ist der Grund sehr mannigfach gestaltet. Ein ganz kleines Gebiet ist über 2000 *m* tief. Unter den benachbarten Stationen 46 und 85 beträgt die Meerestiefe 870 und 2160 *m*. An der minder tiefen Meeresstelle beanspruchte das Schlammwasser 7·06, an

der anderen, nahezu tiefsten Stelle des Rothen Meeres überhaupt, nur 5·38 cm^3 Sauerstoff zur Oxydation der gelösten organischen Substanzen. In diesem tiefsten Hochseetheil wurde ein an Eisenoxyd und Mangandioxyd reicher rothbrauner Schlamm nebst eben solchen Steinplattenstücken emporgeholt. Weniger die bedeutende Tiefe an sich, als der Umstand, dass die unterseeischen Strömungen die suspendirten organischen Körperchen über die tiefsten Stellen hinwegführen und an seichteren Stellen des Meeresgrundes ablagern, dürfte bewirkt haben, dass in der Meereserweiterung, deren Schlammwasser im Allgemeinen an organischen Substanzen reich ist, die geringsten Mengen von ihnen in den über 2000 *m* betragenden Tiefen anzutreffen waren.

Etwas Anderes hat sich auf den ebenfalls nahe bei einander liegenden Stationen 57 und 72 ergeben. Unter ersterer ist das Meer 780, unter letzterer 1150 *m* tief. Die trichterartige Form des Meeresbodens in der Umgebung der Grundstelle unter Station 72 bringt es wohl mit sich, dass sich daselbst besonders viele organische Schwimmkörperchen ablagern, welche theilweise in Lösung gehen und zur Oxydation den beobachteten Maximalbetrag von 9·52 cm^3 Sauerstoff beanspruchen. An der weniger günstig gelegenen Stelle unter Station 57 würde das Schlammwasser nur 6·94 cm^3 Sauerstoff verbrauchen.

Wie schon bemerkt, wurde in den nördlichen zwei Dritteln der Hochsee der Gehalt des Schlammwassers an organischen Substanzen immer relativ gering gefunden. Mit den Strömungsverhältnissen und mit dem Umstand, dass von der Meereserweiterung südlich vom Ras Benas aus suspendirte organische Körperchen weggeführt werden, hängt es wohl zusammen, dass an der Ostseite des Meeres im Schlammwasser grössere Mengen organischer Substanzen gelöst sind als an der Westseite. So ergaben sich unter den Stationen 155 und 160 7·28 und 6·72, unter der Station 27 nur 5·04 cm^3 Sauerstoff, als von den organischen Substanzen beansprucht. Die Untersuchung des während der Expedition unter der Leitung des Herrn Hofrathes Steindachner an vielen Stellen mittelst des Schwebenetzes gesammelten Plankton-Materiales hat

gezeigt,[1] dass die östliche Meereshälfte in der Strecke zwischen den Inseln Hassani und Noman auffallend arm an kleinen freischwebenden Organismen ist. Da die aus dem Süden stammenden mehr oder weniger schon Gelegenheit gefunden haben, sich auf dem Meeresgrunde abzusetzen, hier selbst wenig Neues zuwächst, können am Nordende dieser östlichen Meereshälfte nur wenig organische Substanzen im Schlammwasser zur Lösung kommen. Unter Station 153 wurde, wie schon hervorgehoben, thatsächlich das Minimum an leicht oxydablen organischen Substanzen, 4·93 cm^3 Sauerstoff entsprechend, angetroffen. Die Schlammwässer der im nordwestlichsten Theil der Hochsee gelegenen Stationen 149 und 165 enthielten wieder etwas mehr organische Substanzen, entsprechend 6·83 und 5·26 cm^3 Sauerstoff, herrührend von Pflanzen und Thieren, welche in der Hochsee oder in den beiden, sich in der Nähe dieser Stationen daran anschliessenden Golfen zur Entwicklung gekommen sind. Besonders aus dem planktonreichen Golf von Suez könnten grosse Mengen von organischen Schwimmkörperchen in die Hochsee, und zwar zunächst in den westlichen Theil ihres nördlichsten Abschnittes gelangen. Dass dies nicht der Fall ist, zeigen die geringen in den Schlammwässern der Stationen 27 und 165 vorhandenen Mengen organischer Substanzen. Wegen der durch Inseln und Korallenriffe bewirkten Verengung des Einganges zum Golfe von Suez sind bis zu einem gewissen Grade die Bewegungserscheinungen der Hochsee und dieses Golfes von einander unabhängig gestellt, oder, besser gesagt, sie führen in dem seichten und vielverzweigten Eingangsgebiet des Golfes, wo sich die hier von NO nach SW gerichtete Strömung der Hochsee und die entgegengesetzt gerichtete Strömung des Südendes des Golfes von Suez begegnen, zu einem Stillstand oder zu einer Verlangsamung der Wasserbewegung, welche die aus dem Golfe von Suez hierher vertragenen organischen Schwimmkörperchen zu fast vollständiger Ablagerung bringen. Selbst noch am Aussenrand dieses Gebietes, unter den Stationen 18 und 166, mach-

[1] A. Steuer, Vorläufiger Bericht über die pelagische Thierwelt des Rothen Meeres. Sitzungsber. mathem.-naturw. Cl. *106*, 407 (1897).

ten sich die Folgen dieser Anhäufung von organischen Stoffen bemerkbar, indem das Schlammwasser Fäulnissproducte und Spuren von Petroleum enthielt.

Was das frei bewegliche Wasser betrifft, so sei zuerst die knapp über dem Grunde befindliche Schicht, das Bodenwasser, besprochen.

Nach den im östlichen Mittelmeer gesammelten Erfahrungen entziehen die zumeist aus der obersten Schicht des Meeres stammenden organischen Schwimmkörperchen dem Meerwasser, indem sie sich dem Boden zu bewegen, Sauerstoff, ohne dabei in irgend bedeutendem Maasse in Lösung zu gehen. Die auf dem Meeresgrunde abgelagerten organischen Stoffe sind, besonders dort, wo locale Anhäufung stattgefunden hat, geeignet, entweder an sich eine geologische Rolle zu spielen, oder dadurch, dass sie chemische und physikalische Änderungen in den Mineralbestandtheilen des Meeresgrundes und der mit ihm zusammenhängenden Festlandsmassen veranlassen. Die geringen, im Meere selbst enthaltenen organischen Substanzen unterliegen mit oder ohne Mitwirkung von Organismen der weiteren Zersetzung und Oxydation, zuletzt Kohlensäure und Ammoniak liefernd, welche, soferne sie nicht von dem Pflanzenleben der obersten Meeresschicht in Anspruch genommen werden, in die Atmosphäre entweichen.

Sowie zu erwarten, zeigte das Bodenwasser des Golfes von Suez den grössten Gehalt an organischen Substanzen. Als Maximum ergab sich, dass 3·19 cm^3 Sauerstoff aus Kaliumpermanganat bei der Oxydation der in einem Liter Wasser vorhandenen organischen Substanz verbraucht wurden, und zwar auf Station 145. Das Bodenwasser der Station 12 verbrauchte 2·52, das der Station 178 1·51 und das der Station 179 1·18 cm^3 Sauerstoff. Wie überhaupt im Golfe von Suez ist die Meerestiefe an diesen, nahe bei einander gelegenen Stellen nur gering und schwankt blos zwischen 45 und 62 *m*. Der Grund für die grossen Unterschiede im Gehalt an organischen Substanzen dürfte darin zu suchen sein, dass die betreffenden Wasserproben zu verschiedenen Jahreszeiten geschöpft wurden: auf Station 12 zu Ende October, auf Station 145

Anfangs Februar und auf den Stationen 178 und 179 Anfangs März. Es sieht aus, als ob bei Beginn des Winterhalbjahres abgestorbene, der Verwesung zugeführte Meeresorganismen zunächst eine bedeutende Vermehrung der organischen Substanzen bewirkt hätten, dass aber dann einerseits wegen der fortschreitenden Oxydation, anderseits deshalb, weil im Winter durch pflanzliche, im Meere schwimmende Organismen weniger organische Substanzen neu gebildet werden, eine Verminderung stattgefunden hätte. Im südlichsten Theil des Golfes von Suez waren Anfangs April unter Station 202 im Bodenwasser so wenig organische Substanzen enthalten, dass nur 0·50 cm^3 Sauerstoff zu ihrer Oxydation verbraucht wurden.

Ein ähnlicher Unterschied im Gehalt des Bodenwassers je nach der Jahreszeit machte sich auf den unmittelbar bei einander gelegenen Stationen 18 und 166 bemerkbar. Hier zwischen der Hochsee und dem riff- und inselreichen Eingangsgebiet des Golfes von Suez war das Wasser knapp über dem mehr als 500 *m* tiefen Meeresgrunde Ende October so reich an organischen Substanzen, dass 2·41 cm^3 Sauerstoff beansprucht wurden, Mitte Februar so arm daran, dass 0·50 cm^3 Sauerstoff zu ihrer Oxydation genügten. Dabei ist hervorzuheben, dass nicht etwa einfach der im Tiefenwasser enthalten gewesene Sauerstoff während des Winters zur theilweisen Oxydation der organischen Substanzen herangezogen worden ist. Ende October wurden im Tiefenwasser per Liter 2·16, Mitte Februar 3·32 cm^3 freien Sauerstoffes gefunden. Durch absteigende Meeresströmungen war also an organischen Stoffen armes und dabei sauerstoffreiches Wasser zugeführt worden.

In den Tiefen des Golfes von Akaba, dessen Untersuchung in den Monat April fiel, ist, wie früher dargelegt, an allen Stellen sauerstoffreiches Wasser gefunden worden, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass daselbst während des ganzen Jahres der Verbrauch von Sauerstoff gering ist. Wäre im Herbst in den Tiefen nur wenig Sauerstoff, so könnte bei der grossen Tiefe des Golfes im Laufe der wenigen Wintermonate wohl kaum eine für eine nahezu gleichmässige Vertheilung des Sauerstoffgehaltes genügende Durchmischung der

Wassermassen erfolgen. Wenn sich demnach von organischen Substanzen blos wenig im Bodenwasser vorfand, so ist dies nur zum Theil auf den Umstand zurückzuführen, dass die betreffenden Wasserproben im Frühjahr geschöpft wurden, zumeist darauf, dass in diesem Golfe, wegen des zu raschen, das Gedeihen schwimmender Pflanzen störenden Wasseraustausches zwischen der obersten Meeresschicht und den finsteren Meerestiefen, überhaupt weniger organische Substanzen producirt werden.

Im südlichsten Theil des Golfes waren unter Station 207 über dem 1077 *m* tiefen Meeresgrunde im Liter Wasser nur so viel organische Substanzen enthalten, als 0·45 cm^3 Sauerstoff entsprechen. Die Bodenwässer der Stationen 230 und 238 (Meerestiefe 920 und 842 *m*) beanspruchten 0·95 und 0·73 cm^3 Sauerstoff. Schlamm- und Bodenwasser enthalten also beide im nördlichen Theile des Golfes etwas grössere Mengen von organischen Substanzen, als im südlichen Theil.

Auch in der Hochsee wiesen Schlamm- und Bodenwasser insoferne Übereinstimmung auf, dass beide im Allgemeinen in der Meereserweiterung südlich vom Ras Benas reicher an organischen Substanzen waren, als nördlich vom Ras Benas. Dabei zeigten sich jedoch manchmal bemerkenswerthe Unterschiede. Während z. B. das Maximum an organischen Substanzen im Schlammwasser der Station 72 angetroffen wurde, fand sich das Maximum unter den Bodenwässern, 2·18 cm^3 Sauerstoff entsprechend, auf der in der Nähe gelegenen Station 33. Ferner machten sich, wohl infolge der mannigfachen Arten, nach welchen suspendirte organische Substanzen auf dem Grunde abgelagert und gelöste organische Substanzen im Wasser selbst bereits oxydirt werden konnten, in der Meereserweiterung sehr grosse Schwankungen im Gehalte des Bodenwassers an organischen Substanzen bemerkbar. Schliesslich ist zu erwähnen, dass sich der Minimalwerth von 0·45 cm^3 Sauerstoff, beansprucht von organischen Substanzen, sowohl unter Station 203 an der Nordgrenze der Hochsee, als auch unter Station 88 vor Dschidda an der Südgrenze der untersuchten Meereshälfte fand.

In der Hochsee und im Golfe von Akaba wurde an 14 Stellen das Wasser des 100 *m*-Horizontes auf den Gehalt an leicht oxydablen organischen Substanzen geprüft. Durchschnittlich wurden von einem Liter 1·10 cm^3 Sauerstoff zur Oxydation beansprucht, während, wie oben erwähnt, das knapp über dem Meeresgrunde befindliche Wasser im Mittel nur wenig mehr, nämlich 1·28 cm^3 verbrauchte. Der Unterschied ist noch geringer, wenn man das Bodenwasser des nirgends die Tiefe von 100 *m* erreichenden, wegen seines Reichthumes an organischen Schwimmkörperchen eine Ausnahmsstellung einnehmenden Golfes von Suez bei Seite lässt. Der mittlere Sauerstoffverbrauch des Bodenwassers in der Hochsee und im Golf von Akaba ist nämlich nur gleich 1·17 cm^3.

Das Maximum an organischen Substanzen wurde auch im 100 *m*-Horizont im südlichen Theil der Hochsee gefunden, und zwar unter Station 95. Es entsprach 2·13 cm^3 Sauerstoff. In der südlichen Hälfte der Hochsee übertrafen alle erhaltenen Werthe das Mittel. In der nördlichen Hälfte waren mit einer einzigen Ausnahme alle Werthe kleiner als der Durchschnittswerth. Das Minimum, entsprechend 0·39 cm^3 Sauerstoff, wurde unter Station 207 im südlichsten Theil des Golfes von Akaba angetroffen.

Das Oberflächenwasser, welches, als zufälligen Änderungen zu sehr ausgesetzt, überhaupt wenig Berücksichtigung fand, wurde nur an vier Stellen auf den Gehalt an leicht oxydablen organischen Substanzen untersucht, und zwar in der kurzen Zeit zwischen 25. October und 12. November. Zwei Stellen, nämlich die Stationen 12 und 16 gehören dem Golfe von Suez an. Auf der ersteren, am Nordende des Golfes befindlichen wurden 2·91, auf der letzteren, am Südende des Golfes in der Jubalstrasse gelegenen, durch welche ein Austausch von Wasser mit der Hochsee am leichtesten erfolgt, nur 2·02 cm^3 Sauerstoff beansprucht. Von den beiden anderen Stellen liegt die eine, Station 26, im nördlichen Theil der Hochsee, nahe bei der Westküste. Daselbst wurden 1·90 cm^3 Sauerstoff verbraucht. In dem an suspendirten organischen Stoffen reichen Randgebiet zwischen der Hochsee und den Korallenriffen vor

Dschidda waren auf Station 40 3·70 cm^3 Sauerstoff erforderlich.

Als Nachtrag zu dem früher Gesagten ist noch Folgendes anzuführen. Im nördlichsten Theil des Golfes von Suez wurden unter Station 178 in 20 *m* Tiefe 1·40 cm^3 Sauerstoff beansprucht. Es war Anfang März, wo sich eine bedeutende Verminderung der leicht oxydablen organischen Substanzen eingestellt hatte, welche sich knapp über dem 45 *m* tiefen Grunde dadurch bemerkbar machte, dass nur 1·51 cm^3 Sauerstoff aufgenommen werden konnten. Unter Station 153 an der Nordgrenze der Hochsee, nahe bei dem Eingang zum Golfe von Akaba ergaben sich (bei 900 *m* Meerestiefe) in 300 *m* 0·95 cm^3 Sauerstoff als zur Oxydation der organischen Substanzen nöthig. Fast ebensoviel, nämlich 0·73 cm^3 waren in 100 *m* Tiefe beansprucht worden.

Was das Wasser der Suezcanalstrecke betrifft, so ergab sich im Betrage der von leicht oxydablen organischen Substanzen aufnehmbaren Sauerstoffmenge kein wesentlicher Unterschied zwischen ihm und dem Wasser des Meeres. Sowohl das knapp über dem 7 *m* tiefen Grunde der Station 5 im Timsahsee befindliche Wasser, als auch das Oberflächenwasser der Station 8 im südlichen Theil der Wasserausfüllung des Gebietes der ehemaligen Bitterseen verbrauchte 1·68 cm^3 Sauerstoff. Im nördlichen Theil des letzteren Wasserbeckens verlangte auf Station 7 das knapp über dem 10 *m* tiefen Grunde geschöpfte Wasser 1·96, im südlichsten ausgebaggerten Theil der Canalstrecke das Oberflächenwasser der Station 10 2·24 cm^3 Sauerstoff.

Innerhalb der Korallenriffe ist das Wasser in der Regel wegen der geringen Mengen suspendirter Theilchen durch einen besonders hohen Grad der Durchsichtigkeit ausgezeichnet. In dem ausgedehnten Riffgebiet vor Mersa Halaïb wurde Wasser von 13 Stellen mit Kaliumpermanganat behandelt. Der hier erhaltene Durchschnittswerth war nur ganz wenig grösser als der des 100 *m*-Horizontes der Hochsee und des Golfes von Akaba. Von dem, 1·17 cm^3 Sauerstoffverbrauch betragenden Durchschnittswerth wichen die Einzelwerthe nur unbedeutend ab. Das Maximum, gleich 1·90, ergab sich auf

Punkt β, nahe dem Landungsplatze in dem knapp über 6 *m* tiefem Grunde geschöpften Wasser. Das Minimum, gleich 0·78, wurde im Oberflächenwasser des Punktes ϰ am Südende des Riffstreifens in der nur für Boote benützbaren Einfahrt angetroffen. —

In einer grossen Anzahl von Wasserproben ist sowohl der in Lösung vorhandene Sauerstoff bestimmt worden, als auch jener Sauerstoff, welcher von den gleichzeitig darin enthaltenen organischen Substanzen aufgebraucht werden kann. Es ist zwar zweifelhaft, ob in den betreffenden Wassermassen, wenn sie durch lange Zeit vor der Berührung mit der Atmosphäre bewahrt und sich selbst überlassen blieben, bei den mit oder ohne Betheiligung von Organismen vor sich gehenden Oxydationen genau ebensoviel Sauerstoff aufgenommen werden würde, wie es im Laboratorium bei dem 10 Minuten langen Erhitzen mit übermangansaurem Kalium der Fall war. Immerhin darf die Zusammenstellung der in letzterer Art aufgenommenen Sauerstoffmengen mit den gefundenen Mengen freien Sauerstoffes zur vergleichenden Beurtheilung der verschiedenen Meeresräume herangezogen werden.

In dem Korallengebiet vor Mersa Halaïb wird an der an organischen Substanzen reichsten Wasserstelle, im Bodenwasser des Punktes β, fast die Hälfte des dort vorhandenen Sauerstoffes, nämlich 47%, zur Oxydation beansprucht. Im Bodenwasser des benachbarten Punktes γ (40 *m*) würden 44%, im Bodenwasser des ebenfalls in der Nähe gelegenen Punktes ι (21 *m*) 31%, im Bodenwasser (2 *m*) zwischen Korallenstöcken unter Punkt λ 26% und in der Vertiefung des dammartig der Festlandsküste vorgelagerten Riffstreifens unter Punkt μ knapp über dem $3^1/_2$ *m* tiefen Grunde nur 25% des gefundenen Sauerstoffes verbraucht werden.

Auf der Strecke des Suezcanales kämen im Bodenwasser der Station 7 48% des gefundenen Sauerstoffes bei der Oxydation der vorhandenen organischen Substanzen zur Wirkung. Im Golf von Suez wären unter Station 178 (Anfang März) in 20 *m* Tiefe 26% des freien Sauerstoffes zu dieser Oxydation erforderlich.

Im 100 *m*-Horizont der Hochsee und des Golfes von Akaba liegen von 10 Stellen die beiden, hier in Beziehung zu einander gebrachten Sauerstoffwerthe vor. 47 % des gefundenen Sauerstoffes würden unter der am Aussenrande des ausgedehnten Korallenriff-Gebietes vor Jambo befindlichen Station 95, dagegen nur 22 und 21 % unter den Stationen 104 und 160 beansprucht werden, welche beide im nördlichsten Theil der Hochsee, erstere nahe der Westküste, letztere nahe der Ostküste liegen. An der Nordgrenze der Hochsee sind in annähernd gleichen Entfernungen von jener geraden Linie, welche die Eingangsgebiete der Golfe von Suez und Akaba mit einander verbindet, die drei Stationen 149, 153 und 165. Die erstgenannte Station nimmt ungefähr die Mitte der Meeresbreite ein, die beiden anderen befinden sich in gleichen Abständen von ihr. Unter Station 149 würden 26 %, unter der nahe der Ostküste gelegenen Station 153 16 % und unter der nahe der Westküste gelegenen Station 165 18 % des Sauerstoffes benöthigt werden. Anbei sei erwähnt, dass unter Station 153 in 300 *m* Tiefe 34 % des Sauerstoffes verbraucht werden würden. Ganz nahe dem zum Becken des Golfes von Suez ansteigenden Abhang wurden unter den Stationen 166 und 203 in 100 *m* Tiefe 10 und 9 % des Sauerstoffes als den organischen Substanzen entsprechend gefunden. Im Golfe von Akaba wären unter der im südlichsten Theil gelegenen Station 207 8 % und unter der im nördlichen Theil gelegenen Station 230 14 % des Sauerstoffes hinreichend für die Oxydation der organischen Substanzen.

Knapp über dem Meeresgrund sind 25 Stellen, welche in Bezug auf den eventuell eintretenden Verbrauch des freien Sauerstoffes verglichen werden können. Im Golfe von Akaba kämen unter der Station 230 26 % und unter der Station 207 12 % des Sauerstoffes durch die organischen Substanzen in Wegfall. Im nördlichen Theil des Golfes von Suez wären es unter Station 145 (Anfang Februar) 64 %, unter den Stationen 178 und 179 (Anfang März) 28 und 22 %, im südlichen Golftheil, beziehungsweise in der Einfahrtsstrasse, nämlich unter den Stationen 202 und 203 (Anfang April) 10 und 13 %. Unter den davor gelegenen, knapp bei einander befind-

lichen Stationen 18 und 166 wären Ende October 112, Mitte Februar 15% des Sauerstoffes zur Oxydation nothwendig gewesen. In der Hochsee besass das Wasser unter den fünf Stationen 46, 57, 88, 114 und 155 den gleichen Sauerstoffgehalt, nämlich 45% des nach der Temperatur berechneten. Von diesem Sauerstoffgehalt würden an den einzelnen fünf Stellen sehr verschiedene Theile verbraucht werden, nämlich 75, 60, 19, 58 und 36%. 23, 27, 32, 34, 50, 53, 57, 67, 67, 101 und 117% des Sauerstoffes wären unter den Stationen 22, 165, 149, 160, 72, 75, 101, 27, 79, 33 und 99 erforderlich. Wenn der freie Sauerstoff aufgebraucht wäre, würde der gebundene Sauerstoff der Sulfate herangezogen werden.

Die grossen Unterschiede in der eventuell eintretenden Inanspruchnahme von Sauerstoff durch organische Substanzen weisen darauf hin, wie mannigfach die in Folge der Anwesenheit organischer Substanzen sich vollziehenden chemischen Änderungen im Meeresgrunde sein werden. Sobald Theile des knapp über dem Meeresgrunde befindlichen Wassers in den Grundschlamm eingedrungen sind, gehören sie nicht mehr dem freibeweglichen Meerwasser an. Es kann in ihnen, was sonst durch den fortwährenden Wasseraustausch zwischen den verschiedenen Meeresschichten verhindert oder in engen Grenzen gehalten wird, der Sauerstoff aufgebraucht werden. Ferner können sich die gelösten organischen Substanzen und ihre Oxydationsproducte anhäufen. Für die Frage, ob in Folge dessen Lösungs- oder Fällungserscheinungen zu erwarten sind, sowie zur Charakteristik der organischen Substanzen, ist jenes Ammoniak in Betracht zu ziehen, welches bei der Oxydation der organischen Substanzen entsteht.

Ammoniak.

Zunächst seien die Mengen des nicht erst bei der Oxydation organischer Substanzen entstehenden, sondern bereits fertig vorhandenen Ammoniaks besprochen.

Als Durchschnittswerthe wurden erhalten:

In 100 *m* Tiefe (14 Stellen untersucht) 0·074 cm^3 Ammoniakgas (bei 0° und 760 *mm* Druck), aus 1 *l* Wasser durch Kochen mit Magnesia austreibbar; knapp über dem Meeresgrunde (27 Stellen untersucht) 0·077 cm^3; in dem den Grundschlamm durchsetzenden Wasser (25 Stellen untersucht) 0·36 cm^3.

Im östlichen Mittelmeer war das knapp über dem Grunde befindliche Wasser an 53 und das den Grundschlamm durchsetzende Wasser an 80 Stellen auf den Gehalt an Ammoniak geprüft worden, und hatten sich als Mittelwerthe 0·035 und 0·25 cm^3 ergeben.

Im Rothen Meer zeigte sich das Maximum, gleich 0·65 cm^3, im Schlammwasser der Station 95, d. h. am NO-Rand der Meereserweiterung südlich vom Ras Benas in 611 *m* Tiefe, knapp unter dem steil zum Korallengebiet vor Jambo ansteigenden Abhang. Hier und unter der benachbarten Station 99, wo ein fast ebenso grosser Ammoniakgehalt, gleich 0·59 cm^3, angetroffen wurde, wird die Ablagerung von pflanzlichen und thierischen Körperchen, welche bei der Oxydation Ammoniak geben, dadurch erleichtert, dass sich die betreffenden Stellen in unterseeischen Ausbuchtungen der Tiefsee befinden. Gleichfalls unter einem steilen unterseeischen Abhang, nämlich unter Station 42, etwas nördlich vom Westrand der Meereserweiterung wurden im Schlammwasser 0·49 cm^3 Ammoniak gefunden. Unter Station 72, wo wegen der trichterartigen Gestalt des benachbarten Meeresbodens durch die Wasserströmungen auf dem 1150 *m* tiefen Grunde auch reichliche Mengen von organischen Schwimmkörperchen aus dem Gebiete der Meereserweiterung zur Ablagerung gelangen können, waren im Schlammwasser 0·52 cm^3 Ammoniak. An der Nordgrenze der Meereserweiterung fand sich im Gebiet der über 1000 *m* betragenden Tiefen unter Station 101 ein Gehalt von 0·39 cm^3. In der Hochsee zeigten sich nur in dieser Meereserweiterung und an ihren Grenzen Werthe, welche den durchschnittlichen Gehalt der Schlammwasserproben von 0·36 cm^3 übertreffen. Diesen mittleren Ammoniakgehalt besass die Probe von Station 160 im nördlichen Drittel des untersuchten Hochseegebietes nahe der Westgrenze des über

500 *m* tiefen, den grössten Theil der Wasserbreite einnehmenden Meeresstreifens. Der Werth 0·33 cm^3 wurde zweimal erhalten, und zwar in der Meereserweiterung auf den in den südöstlichen und nordwestlichen Theilen derselben in annähernd gleichen Entfernungen von den beiderseitigen Küsten gelegenen Stationen 46 und 57. Über den betreffenden Stellen des Meeresgrundes steigen die unterseeischen Abhänge viel weniger steil an, eine Ablagerung von organischen Schwimmkörperchen ist daselbst weniger zu erwarten als an den Stellen unter den oben angeführten Stationen 42, 95 und 99. Noch an einer dritten Grundstelle der Meereserweiterung wurde weniger Ammoniak gefunden als der Durchschnittswerth beträgt, nämlich in dem kleinen über 2000 *m* tiefen Gebiet unter Station 85 (2160 *m*; 0·29 cm^3 Ammoniak). Hier war ja auch die von den organischen Substanzen in Anspruch genommene Sauerstoffmenge auffallend gering. Durch den Umstand, dass die über die grösste Vertiefung theilweise hinweg streichenden unterseeischen Strömungen auf deren Grunde weniger organische Schwimmkörperchen absitzen lassen, hat die bei der Oxydation entstandene Ammoniakmenge eine Einschränkung erfahren. Noch kleinere Werthe für Ammoniak waren nur der nördlichen Hälfte der Hochsee eigen. 0·26 cm^3 Ammoniak gab das Schlammwasser, welches auf Station 18 vor dem zum Golf von Suez steil ansteigenden Abhang emporgeholt worden war. 0·23 cm^3 wurden an drei Stellen nachgewiesen: unter Station 149 nahe dem Nordende des über 1000 *m* tiefen Meeresstreifens, unter Station 155 auf dem von diesem tiefsten Bodenstreifen gegen die arabische Küste ansteigenden Terrain und unter der etwas südlich von Station 18 gelegenen Station 165. Sehr viel weniger Ammoniak, nämlich 0·16 cm^3 waren im Schlammwasser der Station 27 nahe der Westküste bei Koseïr und 0·13 cm^3, als das in Schlammwässern überhaupt angetroffene Minimum, unter Station 153 auf der südlichen Abdachung der die Becken der Hochsee und des Golfes von Akaba trennenden Bodenschwellung.

Im Golfe von Akaba schwankte der Gehalt des Schlammwassers an Ammoniak zwischen 0·49 und 0·26 cm^3. Wie oben dargelegt, ist die Menge des von den

organischen Substanzen des Schlammwassers beanspruchten Sauerstoffes im Golfe von Akaba immer geringer als der für die Hochsee und die beiden Golfe erhaltene Durchschnittswerth. Von den sechs untersuchten Stellen wiesen drei einen grösseren Gehalt auf, als der Ammoniak-Durchschnittswerth beträgt, zwei einen nur wenig geringeren und eine die 0·26 cm^3. Unmittelbar vergleichbar sind die beiderseitigen Werthe insoferne nicht, als im Grundschlamm die Oxydation der vorhandenen organischen Substanzen erst stattfinden wird und ebenda die Bildung von Ammoniak aus vorher zugegen gewesenen organischen Substanzen bereits stattgefunden hat. Sonst könnte man an zwei Möglichkeiten denken, nämlich daran, dass im Golfe von Akaba die von Pflanzen und Thieren herrührenden, auf dem Meeresgrunde zur Ablagerung, Auflösung und Oxydation gelangenden, organischen Körperchen mehr Ammoniak bei der Oxydation liefern als die in der Hochsee sich ablagernden, oder daran, dass sich das bei solcher Oxydation entstandene Ammoniak, etwa wegen des geringeren Grades capillaren Aufsteigens von Meerwasser in benachbarten Festlandsmassen, im Schlammwasser des Golfes von Akaba mehr anhäufte als in dem der Hochsee. — Auch zwischen den einzelnen Stationen des Golfes von Akaba gibt es Unterschiede in Bezug auf das Verhältniss von Ammoniak zu dem für die organischen Substanzen erforderlichen Sauerstoff. Das Maximum des möglichen Sauerstoffverbrauches hatte sich im Schlammwasser der Station 219 gezeigt, d. h. in 917 *m* Tiefe knapp bei der Westküste des Golfes im ersten Drittel der Entfernung zwischen den Dahab und Naueba genannten Plätzen, welche zeitweise von Beduinen besuchte Palmenwaldungen darstellen. Das Maximum des Ammoniak, 0·49 cm^3 Gas auf 1 *l* war im Schlammwasser der Station 216, d. h. in 685 *m* knapp bei der Ostküste des Golfes, der Station 219 gegenüber. Während sonst der Golf von Akaba und auch die Hochsee des Rothen Meeres fast immer von allmälig ansteigenden Küstenebenen eingesäumt sind, welche zumeist aus Sandwüsten bestehen und weiter landein stets von hohen kahlen Gebirgen überragt werden, treten bei Station 216 steile Felsberge bis an das Ufer heran. Es wäre möglich, dass hier die benach-

barten Festlandsmassen auf das Schlammwasser weniger capillar ansaugend wirken als anderwärts, was die Anhäufung von Ammoniak zur Folge hätte. Fast ebensoviel Ammoniak, nämlich 0·42 cm^3, wurden im Schlammwasser der Station 232 angetroffen. Auch hier liegt die Möglichkeit vor, dass sich in geringerem Maasse als sonst ein capillares Aufsteigen von Meerwasser in Festlandsmassen vollzieht, und zwar deshalb, weil die benachbarte Schutt- und Sandhalde von Naueba am Ausgange eines Wadi (zumeist trockenen Thales) liegt, durch welches ein Theil des wenigen, und fast nur im Winter auf die Sinai-Halbinsel niederfallenden Regenwassers dem Meere zugeführt wird, oder, besser gesagt, in dessen Sandboden es vorher Gelegenheit findet, einzusickern. Dieses Durchtränktsein der Schutt- und Sandhalde mit Süsswasser, welches sich auch noch knapp beim Meeresstrand in den von Beduinen gegrabenen Brunnen als zwar brackisches Trinkwasser bemerkbar macht, würde also dem capillaren Eindringen von Meerwasser im Wege stehen und könnte so am unterseeischen Abhang (in 314 *m* Meerestiefe), wo in demselben Schlammwasser durch längere Zeit zu Boden gesunkene organische Schwimmkörperchen der Oxydation unterworfen gewesen sind, die Zunahme des Ammoniakgehaltes bewirkt haben. — 0·39 cm^3 Ammoniak wurden im Schlammwasser der Station 236 gefunden. Die betreffende Grundstelle liegt 874 *m* tief im nördlichsten Theil des Golfes und liess wegen des grossen Gehaltes an organischen Substanzen auch einen relativ grossen Ammoniakgehalt erwarten. Der erstere hatte den zweitgrössten Werth des Golfes von Akaba dargestellt. Das Schlammwasser der Station 219, welches den grössten diesbezüglichen Werth aufgewiesen hatte, gab weniger Ammoniak, nämlich nur 0·33 cm^3. Station 236 liegt fast in der Mitte der Meeresbreite, Station 219 nahe der Küste, von welcher hier ein zwischen Dahab und Naueba fast parallel zu ihr verlaufender Gebirgszug das sich zeitweise in vielverzweigten Thalsystemen des Inneren der Sinai-Halbinsel sammelnde Wasser der atmosphärischen Niederschläge abhält, was ein capillares Aufsteigen von Meerwasser in die Festlandsmassen der schmalen Strandebene und des parallelen Gebirgszuges erleichtert und

damit einer Anhäufung von Ammoniak im Schlammwasser entgegenarbeitet. — Derselbe Ammoniakgehalt von 0·33 cm^3 kam am Südende des mehr als 1000 *m* tiefen Gebietes, also ganz nahe der Nordabdachung der den Golf von der Hochsee trennenden unterseeischen Bodenschwellung, unter Station 207 zum Vorschein. Das Schlammwasser wies hier das im Golfe von Akaba überhaupt beobachtete Minimum an organischen Substanzen auf. Wenn der Ammoniakgehalt nicht in demselben Verhältniss verringert ist, so könnte dies daher rühren, dass an dieser, 1077 *m* tiefen, in der Mitte der Golfbreite gelegenen Stelle ein längeres Verweilen eines und desselben Wassers in der obersten Schicht des Grundschlammes ermöglicht war. Das im Golfe von Akaba im Schlammwasser vorgefundene Ammoniakminimum betrug 0·26 cm^3, während das Minimum der Hochsee 0·13 cm^3 betragen hatte. In der Hochsee war die Stelle des Ammoniakminimums identisch mit der Stelle des Minimums an organischen Substanzen (unter Station 153 am Südabhang der Bodenschwellung zwischen Golf von Akaba und Hochsee). Im Golfe von Akaba gehört die Stelle des Ammoniakminimums dem an organischen Substanzen reicheren Gebiet an, welches das nördliche Drittel des Golfes, und zwar fast in seiner ganzen Breite einnimmt, Tiefen von mehr als 500 *m* und weniger als 1000 *m* aufweisend.

Während das Schlammwasser des Golfes von Akaba meist mehr Ammoniak enthält, als die darin vorhandenen Mengen von organischen Substanzen erwarten liessen, ist das Gegentheil im Schlammwasser des Golfes von Suez der Fall. Die geringe Tiefe des Golfes und die Art seiner Umrahmung, welche aus Sandwüsten und aus Gebirgen mit grossem Reichthum an lockeren, stark Wasser aufsaugend wirkenden Gesteinen besteht, befördern eine relativ rasche Erneuerung des Schlammwassers durch Theile des knapp über dem Meeresgrunde befindlichen Wassers. Die wegen Ablagerung organischer Schwimmkörperchen dem Schlammwasser fortwährend zur Lösung dargebotenen und von ihm in Lösung gebrachten organischen Substanzen können deshalb viel bedeutender sein, als irgendwo in der Hochsee und im Golfe von Akaba, ohne dass der Ammoniakgehalt desselben

Schlammwassers die Maximalbeträge der Hochsee erreicht. Er wurde gleich oder nur wenig grösser als der des Schlammwassers im Golfe von Akaba gefunden. 0·49 cm^3 stellten das unter Station 12 gefundene Maximum dar. Etwas weniger, nämlich 0·42cm^3 wurden unter der ebenfalls im äussersten Norden des Golfes gelegenen Station 178 angetroffen. Noch etwas weniger, nämlich 0·39cm^3 ergaben sich sowohl unter Station 145, als auch unter Station 179. Gerade die beiden letzteren Schlammwässer hatten in Bezug auf den Gehalt an organischen Substanzen den grössten Unterschied ergeben, indem das erstere von ihnen das Maximum und das andere das Minimum an Sauerstoff zur Oxydation der gelösten organischen Substanzen verlangte, und indem ferner, wie hier schon bemerkt sei, das erstere bei der künstlichen Oxydation auch das Maximum an Ammoniak und das andere das Minimum davon lieferte. Übrigens war auch bei dem Stationspaar 12 und 178 der Unterschied im Gehalt an organischen Substanzen viel grösser als der im Ammoniakgehalt. Vielleicht bewirkt der Umstand, dass sich in der obersten Schicht des Grundschlammes das ihn durchsetzende Wasser horizontal oder parallel zur Grundfläche gegen Theile der Küstengebiete bewegt, eine gleichmässigere Vertheilung des vorher entstandenen Ammoniaks.

Die Schwankungen im Gehalte des knapp über dem Meeresgrunde der Hochsee, sowie der beiden Golfe befindlichen Wassers an Ammoniak, welcher Gehalt im Mittel 0·077 cm^3 Ammoniakgas per Liter betrug, waren nur gering. Das Maximum, gleich 0·13 cm^3, wurde unter Station 145 im Golfe von Suez angetroffen. Auch an den anderen untersuchten Stellen dieses Golfes war das Bodenwasser reicher an Ammoniak, als dem Durchschnittswerth entspricht; unter den Stationen 12, 178, 179 und 202 konnte jedesmal 0·10 cm^3 nachgewiesen werden. Im Golfe von Akaba ergab sich unter den Stationen 207, 230 und 238, also sowohl nahe beim Südende im Gebiet der grössten Tiefen, als auch im nördlichen und nördlichsten Theil bei etwas geringeren Tiefen, der gleiche Ammoniakgehalt von 0·07 cm^3. In der Hochsee wurde der Werth 0·10 in den Bodenwässern der Stationen 27, 46, 72, 88

und 99 vorgefunden. Von diesen Stationen liegt nur eine, nämlich 27, im nördlichen Theil, und zwar nahe der Westküste südlich von Koseïr. Die vier anderen befinden sich im südlichen Drittel, welches durch einen grösseren Reichthum an organischen Substanzen ausgezeichnet ist. 0·07 cm^3 war 10 Stellen eigen, nämlich den Bodenwässern der Stationen 18, 33, 57, 79, 114, 149, 160, 165, 166 und 203. Diese Stationen vertheilen sich über das ganze Gebiet der Hochsee. Dabei ist hervorzuheben, dass sich an jeder Stelle ein anderer Gehalt an leicht oxydablen organischen Substanzen gezeigt hatte. Und zwar waren die Unterschiede in den von diesen organischen Substanzen in Anspruch genommenen Sauerstoffmengen sehr gross, der grösste Werth war mehr als fünfmal so gross als der kleinste. Die Oxydation, für deren möglichen Betrag die Mengen des beim Kochen mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium verbrauchten Sauerstoffes einen Maassstab abgibt, verläuft offenbar in den Meerestiefen so langsam, führt in der Zeiteinheit zu so unbedeutenden Ammoniakmengen, dass die örtlichen Unterschiede durch die Wasserbewegung mehr oder weniger vollkommen ausgeglichen werden. Es erübrigt noch, darauf zu verweisen, dass an diesen zehn Stellen knapp über dem Grunde der Hochsee in sehr verschiedenem Maasse eine Oxydation stattgefunden hat, wie sich aus den daselbst gefundenen wechselnden Mengen freien Sauerstoffes ergibt. Die grösste gefundene Sauerstoffmenge ist mehr als doppelt so gross als die kleinste. Dass trotzdem der Ammoniakgehalt überall gleich war, dürfte einerseits daher rühren, dass bei der vor sich gegangenen Oxydation organischer Substanzen je nach der pflanzlichen oder thierischen Abstammung derselben verschiedene Mengen von Ammoniak zur Bildung gekommen sind, anderseits daher, dass, wie sich schon bei den Untersuchungen im östlichen Mittelmeer und im Marmara-Meer ergeben hatte, der in den Meerestiefen verbrauchte Sauerstoff hauptsächlich dazu dient, im Wasser suspendirte, zu Boden sinkende organische Körperchen einer theilweisen Oxydation zu unterziehen, worauf früher oder später eine Ablagerung dieser Körperchen auf dem Meeresgrund erfolgt. Unter Station 101 betrug der Ammoniakgehalt 0·05 cm^3.

Der Minimalbetrag von 0·03 wurde an drei Stellen knapp über dem Grunde der Hochsee, unter den Stationen 22, 75 und 155 wahrgenommen. Auch diese Stellen gleichen Ammoniakgehaltes sind in Bezug auf geographische Lage, Meerestiefe und die von organischen Substanzen beanspruchten und von ihnen verbrauchten Sauerstoffmengen sehr verschieden.

Ein weiterer Beweis dafür, dass in den Meerestiefen, d. h. in ihrem frei beweglichen Wasser, trotz der daselbst vor sich gehenden Oxydation stickstoffhältiger Substanzen nur wenig Ammoniak entsteht, dass vielmehr diese Oxydation fast nur zur Bildung von Zwischenproducten führt, welche auf dem Meeresgrunde abgelagert werden und erst dort, in ihm, bei fortschreitender Oxydation grössere Ammoniakmengen liefern, würde darin liegen, wenn die tieferen Meeresschichten eben so arm oder nur wenig reicher an Ammoniak wären, wie die obersten Meeresschichten.

Der für das knapp über dem Grunde befindliche Wasser gefundene Durchschnittswerth von 0·077 cm^3 ist thatsächlich nur ganz wenig grösser als der Durchschnittswerth des 100 *m*-Horizontes, welcher 0·074 cm^3 beträgt. Die Abweichungen von letzterem Mittelwerth sind noch geringer als die von ersterem. In zehn von vierzehn Fällen wurden 0·07 cm^3 Ammoniak angetroffen. In drei Fällen betrug der Ammoniakgehalt 0·10 cm^3, wobei zu erwähnen ist, dass dieselben Wasserproben — es waren die der Stationen 30, 42 und 95 — von allen 100 *m*-Wässern auch den grössten Gehalt an organischen Substanzen aufgewiesen hatten. In einem Falle, nämlich unter Station 104, ergab sich der geringe Ammoniakgehalt von 0·03 cm^3.

Als Zeichen des etwas grösseren Ammoniakgehaltes des Golfes von Suez der Hochsee gegenüber ist noch anzuführen, dass auf Station 178 in 20 *m* Tiefe 0·10, dagegen auf Station 153 in 300 *m* Tiefe 0·05 cm^3 nachgewiesen worden sind.

In Folge grösseren Reichthumes an Organismen, unter welchen sich vermuthlich auch stickstoffassimilirende Mikroorganismen befinden, nimmt das Oberflächenwasser öfters eine Ausnahmsstellung ein. Auf Station 12 im nördlichsten Theil des Golfes von Suez waren ihm 0·20, auf Station 16 im

südlichsten Theil desselben Golfes 0·13, auf Station 26 am Westrand der nördlichen Hochseehälfte 0·07 und auf Station 40 am Aussenrand der Korallenriffe vor Dschidda 0·20 cm^3 Ammoniak eigen. Eben diese Wasserproben gehörten auch zu den mit grösserem Gehalt an organischen Substanzen ausgestatteten. In der zuletzt angeführten Wasserprobe waren so viele organische Körperchen [1] vorhanden, dass sie sich erst nach längerem Stehen genug geklärt hatte, um der Untersuchung zugeführt werden zu können. Diese und die zuerst angeführte Probe übertrafen sowohl in Bezug auf den Ammoniakgehalt als auch in Bezug auf den Gehalt an organischen Substanzen alle sonstwo dem freibeweglichen Meerwasser entnommenen Proben

Im Gebiet der Korallenriffe vor Mersa Halaïb wurden an dreizehn Stellen die Ammoniakmengen ermittelt. In sieben Fällen waren es 0·07, in zwei Fällen, und zwar im Oberflächenwasser des am Nordende des Riffgebietes und nahe dem offenen Meere gelegenen Punktes η und im Oberflächenwasser der Mitte des hafenartigen Beckens zwischen Riffstreifen und Festlandsküste, waren es 0·03 cm^3. Auf den neben η an den anderen Seiten der, die nördliche Einfahrt nach Mersa Halaïb begrenzenden kleinen Sandinsel gelegenen Punkten δ, ε und ζ wurden im Oberflächenwasser nur 0·02 cm^3 Ammoniak gefunden. Der grösste Ammoniakgehalt, gleich 0·10 cm^3, ergab sich im Oberflächenwasser des Punktes $\varkappa$, d. h. in der Süd-(Boots-) Einfahrt. Es stimmt dies damit überein, dass sich im südlichen Theil des Korallengebietes nirgends weniger als 0·07 cm^3 gezeigt hatten. Da Mersa Halaïb an der Westküste liegt, ist davor eine gegen Süden, beziehungsweise gegen Südosten gerichtete Bewegung der Wassermassen zu erwarten. [2] Das

---

[1] Anscheinend durch Wellenschlag von den äusseren Riffreihen losgelöst und durch Strömungen zusammengetragen.

[2] Als das Expeditionsschiff »Pola« bei der Insel St. Johns, welche südöstlich von Ras Benas der Westküste vorgelagert ist, über tiefem Wasser an einem Korallenriff vertäut war, ergab eine Messung in 6 *m* Tiefe eine mit der Geschwindigkeit von 400 *m* in der Stunde gegen Südosten setzende Strömung. Es wurde dazu ein vom Schiffe aus versenkter und mittelst zweier Fallgewichte in Gang und zum Stillstand gebrachter Apparat verwendet, welcher im Wesentlichen mit dem von Magnaghi bei den Strömungsmessungen in den

dem Korallengebiet bei der neben der Nordeinfahrt gelegenen Sandinsel zuströmende ammoniakarme Wasser kann in der Brandung des dortigen ganz seichten Gebietes einen Theil seines früheren Ammoniakgehaltes an die Atmosphäre abgegeben haben. Während der durch das Korallengebiet selber ganz langsam verlaufenden Wasserbewegung mag dann die unbedeutende Vermehrung des Ammoniakgehaltes stattgefunden haben, welche sich in den angeführten Zahlen zu erkennen gibt.

In der Suezcanalstrecke zeigten sich geringere Werthe für den Ammoniakgehalt als jener, welcher im Golfe von Suez auf der nahe dem Südende des Canales gelegenen Station 12 im Oberflächenwasser angetroffen worden ist. Ferner machte sich eine Abnahme des Ammoniakgehaltes mit zunehmender Entfernung vom Golfe von Suez bemerkbar, aus welchem besonders zur Zeit der Fluth Wasser in den Canal einströmt, während sich als Unterstrom salzreicheres Wasser in den Golf bewegt. Im Oberflächenwasser der in der südlichsten Canalstrecke gelegenen Station 10 ergaben sich 0·16, im Oberflächenwasser der im südlichen Theil der Wasseranfüllung des Gebietes der ehemaligen Bitterseen gelegenen Station 8 0·13 cm^3 Ammoniak. Im nördlichen Theil dieser Wasseransammlung enthielt unter Station 7 das knapp über dem 10 *m* tiefen Grunde befindliche Wasser 0·10 und im Timsahsee unter Station 5 das in 7 *m* Tiefe befindliche Bodenwasser 0·05 cm^3. —

Ebenso wie im östlichen Mittelmeer wurden auch diesmal in den einzelnen Wasserproben nicht blos die Mengen des fertig vorhandenen Ammoniaks bestimmt, sondern auch jene Ammoniakmengen, welche bei der durch Erhitzen mit einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kalium bewirkten Oxy-

---

Dardanellen und im Bosporus benützten, in meiner Arbeit über das Marmara-Meer besprochenen übereinstimmt und von dem Mechaniker S. Marcus (†) in Wien angefertigt worden ist. Im Gebiete der Korallenriffe vor Mersa Halaïb war die Strömung so gering, dass sie mit dem Apparat, der an mehreren Stellen vom verankerten Boote aus versenkt wurde, nicht nachgewiesen werden konnte.

dation von den organischen Substanzen geliefert werden können.

Knapp über dem Meeresgrund waren im östlichen Mittelmeer 53 Stellen auf diese aus organischen Substanzen abspaltbaren Ammoniakmengen geprüft worden, und hatten sich dabei im Mittel 0·08 cm^3 Ammoniakgas per l Wasser ergeben. Im Rothen Meer betrug, wieder zunächst abgesehen von dem Gebiete der Korallenriffe vor Mersa Halaïb und von der Suezcanalstrecke, der aus 27 Stellen sich ergebende Durchschnittswerth 0·19 cm^3.

Das den Grundschlamm durchsetzende Wasser lieferte im östlichen Mittelmeer nach den für 80 Stellen ausgeführten Bestimmungen durchschnittlich 0·39 cm^3 Ammoniak, dagegen im Rothen Meere 1·04 cm^3, wie die Untersuchung von 25 Stellen gelehrt hat.

Während der mittlere Ammoniakgehalt, wie sich aus den früher gebrachten Zahlen ergibt, knapp über dem Grunde im Rothen Meer doppelt so gross ist als im östlichen Mittelmeer, zeigt sich der Ammoniakgehalt des Schlammwassers im ersteren Meere nur um die Hälfte grösser als in letzterem Meere. Bei der im Laboratorium rasch durchgeführten, in der Natur nur langsam sich vollziehenden Oxydation der daneben vorhandenen organischen Substanzen würde, wenn kein Tiefenwasser durch Strömungen zur Oberfläche gelangte, wo Ammoniakgas in die Atmosphäre entweicht,[1] knapp über dem Grunde in beiden Meeren der Ammoniakgehalt auf etwas mehr als das Dreifache steigen. — Im Schlammwasser würde bei dieser Oxydation der Ammoniakgehalt im

[1] Die relativ reichliche Ammoniakproduction des Rothen Meeres könnte (Helmholtz jun. »Dämpfe und Nebel« in Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. *27*, 508 [1886], *32*, 1 [1887] und *40*, 161 [1890]) in Folge »Störung des chemischen Gleichgewichtes in der Atmosphäre« einerseits zur Entstehung der über diesem Meere meistens herrschenden Trübung der untersten Luftschichten, zum starken Thaufall und zu den räumlich und zeitlich sehr begrenzten Regen- und Gewitterbildungen beitragen, anderseits verhindern, dass sich in den oberen Luftschichten Wasserdampf ansammelt. Die Regenarmuth und der Wüstencharakter der umgebenden Länder würden darnach zum Theil mit jenen aufsteigenden Meeresströmungen zusammenhängen.

östlichen Mittelmeer bis zum Zweieinhalbfachen, im Rothen Meer bis zum vierfachen Betrage wachsen, wenn nicht durch capillar vordringendes Wasser die eine besonders grosse Diffusionsgeschwindigkeit besitzenden Ammoniumsalze aus dem Grundschlamm in die angrenzenden Festlandsmassen und zur Erdoberfläche weggeführt werden würden.

Entsprechend dem grossen Reichthum des Golfes von Suez an organischen Schwimmkörperchen (Plankton) wurden daselbst die grössten Mengen des bei der künstlichen Oxydation aus den organischen Substanzen entstehenden Ammoniaks angetroffen. Das Schlammwasser der Station 145 gab 2·60, das der Station 178 1·95 cm^3 Ammoniak. Diesen grössten Werthen stehen jedoch auch kleinere gegenüber, in einem Falle sank sogar der Werth unter den Durchschnittsbetrag des Rothen Meeres. Je nachdem, ob das Plankton mehr pflanzlicher oder thierischer Natur ist, und je nach dem mit Ort und Zeit wechselnden Grade, bis zu welchem die Körperchen auf dem Meeresgrunde zur Ablagerung gelangen, müssen Mengen und Art der im Wasser des Grundschlammes sich lösenden organischen Substanzen verschieden sein. Die geringen Werthe wurden auf den Stationen 12 und 179 erhalten, im Schlammwasser der ersteren Station 1·14, in dem der letzteren 0·98 cm^3. Hiebei sei an die oben besprochene relativ geringe Menge und an die fast gleichmässige Vertheilung des fertigen Ammoniaks im Grundwasser des Golfes von Suez erinnert, und jetzt schon hervorgehoben, dass, um dieselbe neue Ammoniakmenge zu liefern, von den organischen Substanzen an den verschiedenen Meeresstellen sehr verschiedene Sauerstoffmengen beansprucht wurden. Im Golfe von Suez lieferte immerhin dasjenige Schlammwasser, welches am meisten Sauerstoff aufzuehmen vermochte, auch das meiste Ammoniak, und gab dasjenige Schlammwasser, welches am wenigsten Sauerstoff beanspruchte, auch am wenigsten Ammoniak. Von den Schlammwässern der Stationen 12 und 178 entwickelte hingegen dasjenige mehr Ammoniak, welches weniger Sauerstoff aufzunehmen vermochte.

In der Hochsee brachte bei der Oxydation das Maximum an Ammoniak, nämlich 1·63 cm^3, das Schlammwasser der Station 149 hervor, also das einer Stelle ihrer nördlichen Hälfte,

welche sich durch geringen Sauerstoffverbrauch seitens organischer Substanzen auszeichnet. In eben dieser Hälfte liegt ferner die Station 155, deren Schlammwasser 1·14 cm^3 Ammoniak abgespaltet, dabei aber wenigstens unter den Grundwässern dieses Meerestheiles auch am meisten Sauerstoff verbraucht hat. Drei andere, den Mittelwerth übersteigende Mengen von abspaltbarem Ammoniak wurden in der südlichen Meereserweiterung erhalten. 1·30 cm^3 Ammoniak gab die in einer Ausbuchtung des über 500 m tiefen Gebietes gelegene Grundstelle unter Station 95, 1·14 cm^3 die in einer benachbarten Ausbuchtung, ebenfalls unter dem steilen unterseeischen Abhang vor Jambo gelegene Grundstelle unter Station 99, 1·20 cm^3 der durch seine Lage in der Verengung eines trichterartig gestalteten Bodenstückes eine besondere Stellung einnehmende Ort unter Station 72. In zehn von fünfzehn Fällen war bei den Schlammwässern der Hochsee die Menge des abspaltbaren Ammoniaks geringer als der aus allen Schlammwässern sich ergebende Durchschnittswerth von 1·04 cm^3. 0·98 cm^3 zeigten sich auf der an der Südgrenze des untersuchten Hochseegebietes befindlichen Station 42, 0·94 cm^3 im nordwestlichen Theil der Hochsee auf Station 165, 0·91 cm^3 auf der an der Nordgrenze der Meereserweiterung befindlichen Station 101, 0·81 cm^3 im östlichen Theil des nördlichen Gebietes auf Station 160. Gleich dem auf Station 12 im nördlichsten Theil des Golfes von Suez knapp über dem Grunde angetroffenen Maximum von 0·65 cm^3 war der für die Schlammwässer der Stationen 57 und 85 erhaltene Betrag. Erstere Station liegt im nordwestlichen Theil der Hochseeerweiterung, letztere über dem kleinen, mehr als 2000 m tiefen Gebiet. 0·55 cm^3 lieferte das Schlammwasser der nahe bei Station 165 befindlichen Station 18. 0·49 cm^3, welcher Betrag knapp über dem Grunde ebenfalls im Golfe von Suez und zwar auf Station 145 erhalten worden ist, ergaben sich sowohl auf Station 46 im Schlammwasser vom unterseeischen Abfall zu dem kleinen Stück des mehr als 2000 m tiefen Meeresgrundes, als auch auf Station 153 im Schlammwasser vom unterseeischen Abhang der den Golf von Akaba trennenden Bodenschwellung. Das Minimum der Hochsee und des Rothen Meeres überhaupt beträgt 0·33 cm^3 und

wurde unter Station 27 nahe der Westküste des nördlichen Hochseetheiles angetroffen.

Im Golfe von Akaba gelangten 6 Grundstellen zur Untersuchung. Für zwei Stellen ergaben sich Werthe, welche zwischen dem Maximum der Hochsee und dem aus allen Bestimmungen an Schlammwässern gezogenen Mittel liegen. An den anderen Stellen waren die Beträge kleiner als dieser Mittelwerth, gingen unter das Minimum des Golfes von Suez herab, übertrafen aber viele der in der Hochsee erhaltenen Werthe. Die kleinsten waren gleich der im Golfe von Suez auf Station 12 erhaltenen Zahl, welche das Maximum der knapp über dem Meeresgrunde abspaltbaren Ammoniakmengen anzeigt. Diese 0·65 cm^3 liessen sich aus den Schlammwässern der Stationen 207 und 216 gewinnen; erstere Stelle liegt am Südende des tiefsten Gebietes, letztere an seinem östlichen Abhang, zu welchem voraussichtlich planktonarmes Wasser aus diesem Gebiete zuströmt. 0·81 cm^3 lieferte das Schlammwasser des Abhanges der Schutthalde von Naueba unter Station 232. Im seichteren nördlichsten Theil des Golfes gab Station 236 0·98 cm^3, weiter südlich in dem über 900 *m* tiefen Golftheil Station 230 1·79 cm^3. Auf Station 219, wo voraussichtlich planktonreiches Wasser aus dem nördlichen Golftheil zuströmt, wurden aus dem Schlammwasser 1·30 cm^3 Ammoniak bei der Oxydation gewonnen.

Von den 27 knapp über dem Meeresgrunde geschöpften und auf die Menge des abspaltbaren Ammoniaks geprüften Wasserproben entfallen 5 auf den Golf von Suez, 19 auf die Hochsee und 3 auf den Golf von Akaba. Im Mittel wurden, wie schon gesagt, 0·19 cm^3 pro *l* erhalten.

Die grössten Werthe waren wieder dem Golfe von Suez eigen, nämlich die schon erwähnten 0·65 und 0·49 cm^3 der Stationen 12 und 145. Die Zeit der ersteren Station war Ende October, die der letzteren Anfang Februar. Am Ende des Winters wurden auf den diesen Stationen benachbarten Stationen 178 und 179 0·23 und 0·16 cm^3 erhalten, einen Monat später im Bodenwasser der im südlichsten Golftheil gelegenen Station 202 0·20 cm^3.

In der Hochsee wurden sieben Werthe gefunden, welche grösser sind als die Mittelwerthe sämmtlicher Bodenwässer. Von ihnen betrafen vier den nördlichen Theil der Hochsee, welchem auch das auf Station 114 angetroffene Maximum von 0·26 cm^3 angehörte. Von den zwölf kleineren Werthen bezog sich die Hälfte auf den nördlichen Theil, darunter auch der in den Bodenwässern der Stationen 22 und 155 gefundene Minimalbetrag von 0·10 cm^3.

Im Golfe von Akaba waren die von den Bodenwässern der Stationen 207, 230 und 238 bei der Oxydation gelieferten Ammoniakmengen ausnehmend klein. Die der beiden ersteren Stationen betrugen 0·13, die der zuletzt genannten 0·10 cm^3.

Im 100 m-Horizont der Hochsee und des Golfes von Akaba wurden 14 Stellen untersucht. Als Mittel ergab sich der Werth 0·16 cm^3, d. h. ein etwas geringerer als in den Bodenwässern. Ferner sind die Schwankungen in den an den einzelnen Stellen bei der Oxydation abspaltbaren Ammoniakmengen noch unbedeutender als bei den Bodenwässern. Als grösster Werth wurde die Zahl 0·20 auf den Stationen 30, 42, 95, 149 und 165 erhalten, als kleinster Werth die Zahl 0·13 auf den Stationen 104, 166, 203, 207, 230 und 238.

Das auf Station 153 in 300 m, bei 900 m Meerestiefe, geschöpfte Wasser gab 0·13, das auf Station 178 im Golfe von Suez in 20 m, bei 45 m Meerestiefe, geschöpfte Wasser gab 0·23 cm^3 Ammoniak.

Die vier der Meeresoberfläche entnommenen Wasserproben lieferten bei der Oxydation mehr Ammoniak, als das Minimum der Schlammwässer beträgt. Am Nordende des Golfes von Suez gab Station 12 0·72, am Südende dieses Golfes Station 16 0·39, am Westrand des nördlichen Hochseetheiles Station 26 0·23 und am Ostrande des südlichen Hochseetheiles Station 40 0·49 cm^3.

Das Oberflächenwasser der südlichsten Strecke des Suezcanales entwickelte auf Station 10 0·65 und das der Wasseranfüllung des Gebietes der ehemaligen Bitterseen auf Station 8 0·55 cm^3. Das auf den Stationen 5 und 7 knapp über dem Grunde dieser Wasseransammlung und des Timsahsees geschöpfte Wasser lieferte 0·33 cm^3, d. h. ebensoviel

als das Minimum der Schlammwässer des Rothen Meeres beträgt.

Im Gebiete der Korallenriffe vor Mersa Halaïb schwankte die bei der Oxydation entstehende Ammoniakmenge zwischen dem Werthe 0·20, welcher beim Bodenwasser der Punkte β und γ, beide in der Bucht zwischen Festland und Riffstreifen, erhalten wurde, und dem Werthe 0·07, welcher dem Oberflächenwasser des Punktes α in der Süd-(Boots-)Einfahrt und dem Wasser zwischen mannshohen Korallenstöcken auf Punkt λ eigen war. —

Es seien im Folgenden die für die beiden Ammoniakarten gefundenen Zahlen so mit einander verglichen, dass für die Glieder der verschiedenen Reihen von Wasserproben angegeben wird, wie vielmal mehr Ammoniak bei der Oxydation der organischen Substanzen entsteht, als schon fertig vorhanden ist.

Von den 25 Schlammwässern lieferten 10 bei der Oxydation doppelt so viel Ammoniak, als darin schon enthalten war. Von den betreffenden Stellen des Meeresgrundes gehört keine dem Golfe von Suez an, sie vertheilen sich über das ganze Gebiet der Hochsee und des Golfes von Akaba, indem sie sich unter den Stationen 18, 27, 42, 57, 85, 95, 99, 160, 207 und 232 befinden. Weniger als das Doppelte des fertig vorhandenen Ammoniaks ergab sich an zwei Stellen, nämlich 1·5mal unter Station 46 und 1·3mal so viel unter Station 216. An der ersteren, am Abhang des kleinen, mehr als 2000 *m* tiefen Bodenstückes gelegenen Stelle war im Vergleich zu den für benachbarte Grundstellen erhaltenen Werthen die Menge des bei der Oxydation entstehenden Ammoniaks auffallend gering, wahrscheinlich deshalb, weil die sich daselbst zu Boden setzenden Schwimmkörperchen, durch (in Form von Spirallinien) verlaufende Strömungen lange Zeit getragen, bereits in hohem Grade der Oxydation unterlegen sind. An der anderen, dem Abhang des tiefsten Gebietes im Golfe von Akaba angehörigen Stelle kommt zu dieser Ursache des Zurücktretens der zweiten Ammoniakart noch der Umstand hinzu, dass dieselbe den übrigen Golfgrund, voraussichtlich wegen geringen Wegdiffundirens von Ammoniaksalzen, in Bezug auf den Reichthum an fertigem

Ammoniak übertrifft. In allen übrigen Fällen gaben die Schlammwässer bei der Oxydation mehr als das Doppelte des bereits darin vorhandenen Ammoniaks. Im südlichen Theil der Hochsee traf sich dies nur zweimal, nämlich auf den Stationen 72 und 101, unter welchen also Ablagerung weniger oxydirter Reste von Pflanzen und Thieren anzunehmen ist. Auf der ersteren Grundstelle kann dies durch die trichterartige Umgebung, auf der anderen durch den Umstand bewirkt werden, dass an der Nordgrenze der Meereserweiterung wegen quer über die Meeresbreite setzender Stromschlüsse im Wasser schwebende Körperchen rascher dem Meeresgrunde zugeführt werden. Im nördlichen Theile der Hochsee waren es vier Stellen, und zwar übertraf in bedeutend höherem Grade die Menge des erst bei der Oxydations entstehenden Ammoniak das bereits vorhandene. Es wurde die vierfache Menge erhalten für die Stationen 153 und 165, die fünffache für Station 155 und die siebenfache für Station 149, wobei höchstwahrscheinlich der Umstand eine Rolle spielte, dass die Untersuchung dieses Meerestheiles am Ende des Winters vorgenommen wurde, sich also in den obersten Wasserschichten wegen niedrigerer Temperatur und geringerer Lichtwirkung die Oxydation darin befindlicher und später zu Boden sinkender organischer Körperchen innerhalb beschränkterer Grenzen gehalten haben dürfte. Eben deswegen zu einer bedeutenderen Ammoniakentwicklung befähigte organische Reste dürften auf dem Grunde des im April untersuchten Golfes von Akaba dort zur Ablagerung gekommen sein, wohin die Wasserströmungen für den raschesten und reichlichsten Transport gesorgt haben. Das Schlammwasser der Station 236 gab bei der Oxydation den 2·5fachen, das der Station 219 den vierfachen und das der Station 230 den siebenfachen Betrag des bereits vorhandenen Ammoniaks. Im Golfe von Suez lieferte von den Schlammwässern der nahe bei einander befindlichen Stationen 12 und 178 das der ersteren Station im Herbst das 2·3fache, das der letzteren Station am Ende des Winters das Fünffache des bereits vorhandenen Ammoniaks. Das Schlammwasser der Station 145 gab das 6·7fache, das der Station 179 das 2·5fache. Station 145 liegt in einer Verengung, 179 in einer Erweiterung des Golfes.

Unter den 27 knapp über dem Meeresgrunde befindlichen Stellen waren 14, an welchen das Wasser bei der Oxydation doppelt so viel neues Ammoniak abgeben konnte, als schon fertig zugegen war. Dieses bei weitem am häufigsten vorgefundene Verhältniss zwischen den beiden Ammoniakarten, welches einem bestimmten Grade der im Meere stattfindenden Oxydation der organischen Reste zu entsprechen scheint, ist in der Hochsee bei den Bodenwässern viel deutlicher als bei den Schlammwässern an die Nähe der Küste geknüpft. Es ist ein Ergebniss sehr lange andauernder Oxydation, insoferne als unter dem Einfluss der Bewegung der gesammten Wassermassen das Tiefenwasser, wenigstens in weiteren Meerestheilen, gegen die Küsten zu gedrängt wird. Von den 14 Stellen dieses Ammoniakverhältnisses im Bodenwasser entfallen 10 auf die Hochsee, nämlich die unter den Stationen 27, 33, 57, 79, 88, 99, 160, 165, 166 und 203. Ebenso wie an diesen, den Küsten zumeist nahen Stellen wurden auch sonst in der Hochsee Boden- und Schlammwasser in Bezug auf das Verhältniss zwischen den beiden Ammoniakarten mehr oder weniger in Übereinstimmung gefunden. Bei den weiten, in der Hochsee für den Transport von organischen Schwimmkörperchen durch Strömungen zur Verfügung stehenden Räumen scheint eben meistens bereits im freibeweglichen Meerwasser die Oxydation so weit vorgeschritten zu sein, dass dann das, was von solchen Schwimmkörperchen auf dem Meeresgrund zur Ablagerung kommt, an das Schlammwasser Ammoniak und organische Substanzen in demselben oder ähnlichen Verhältniss zur Lösung abgibt, als vorher über dem Meeresgrund der Fall gewesen war. Begünstigt wird dies dadurch, dass sowohl die in Form pflanzlicher und thierischer Reste zugeführten organischen Substanzen, als auch das den Schlamm durchsetzende, in tiefere Grund- und in Festlandsmassen capillar eindringende Wasser fortwährend, wenn auch an den einzelnen Grundstellen mit verschiedenen Geschwindigkeiten, sich erneuern.

Nur an einer Bodenstelle der Hochsee, unter Station 46, war, anscheinend wegen der vorausgegangenen langen Berührung der organischen Substanzen mit Meerwasser, die Ammo-

niakbildung bereits so weit vorgeschritten, dass bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium weniger als das Doppelte des bereits vorhandenen Ammoniaks erhalten wurde. Hier, am Abhang des kleinen, mehr als 2000 *m* tiefen Bodenstückes ergab nämlich das Bodenwasser nur den 1·6fachen Betrag.

Ein striemenartiges Hinabfliessen von Theilen des an organischen Schwimmkörperchen reichsten Oberflächenwassers in die Tiefen ermöglicht ein Nebeneinander sehr verschiedener Grade bereits eingetretener Oxydation. So gab das Bodenwasser der nahe bei Station 46 gelegenen Station 75 bei der Oxydation an Ammoniak das Fünffache der bereits vorhandenen Menge.

Unter der nahezu in der Mitte der Hochseeerweiterung gelegenen Station 72, wo, wie schon öfters hervorgehoben, wegen der gegen das Gebiet grösster Tiefen offenen Form des Meeresbodens eine fortwährende und rasche Ablagerung organischer Schwimmkörperchen zu erwarten ist, war das Bodenwasser, ebenso wie das Schlammwasser, im Stande, 2·3mal so viel Ammoniak zu liefern, als schon da war. Unter Station 101 in der nördlich von der Hochseeerweiterung vorhandenen Meeresverengung, wo je nach Richtung und Stärke quer über das Meer setzender Strömungen wechselnde Mengen von organischen Schwimmkörperchen dem Meeresgrunde zugeführt werden können, war der Unterschied zwischen Boden- und Schlammwasser in Bezug auf das Verhältniss der beiden Ammoniakarten zu einander immerhin nur gering, indem das erstere das 2·6fache, das letztere das 2·3fache lieferte.

Unter Station 114, auf der die beiden mehr als 1000 *m* tiefen Gebiete trennenden niedrigen Bodenschwellung, wo das Bodenwasser bei der Oxydation per *l* mehr Ammoniak ergab als alle anderen Bodenwässer der Hochsee, war die Menge desselben das Vierfache des bereits fertig vorhandenen Ammoniaks. Unter der etwas nördlich davon gelegenen Station 155 und unter der neben den Brüderinseln befindlichen Station 22, wo in den Bodenwässern die Minimalwerthe der Hochsee an abspaltbarem Ammoniak beobachtet worden, war dieses Ammoniak das Dreifache des bereits vorhandenen.

Im nordwestlichsten Theil der Hochsee, wo im Schlammwasser das Verhältniss zwischen dem fertigen und dem erst bei der Oxydation entstehenden Ammoniak grossen Schwankungen unterworfen war, und wo unter Station 149 die Menge des letzteren derart gross war, dass sie das Siebenfache des ersteren betrug, gab das knapp über dem Grunde befindliche, zu verschiedenen Jahreszeiten untersuchte Wasser nur Zwei und Drei als Verhältnisszahlen, Zwei auf den Stationen 165, 166 und 203, Drei auf den Stationen 18 und 149. Anzunehmen, dass in diesem nördlichen Theil der Hochsee und auch sonst bedeutendes Überwiegen des erst bei der Oxydation entstehenden Ammoniaks über das fertige dadurch mit veranlasst worden, dass Theile des letzteren aus dem Grundschlamm durch capillare Wasserbewegung in benachbarte Festlandsmassen gelangt sind, wäre gestattet, wenn auf benachbartem Festland auffallende, durch die Wirkung von Ammoniaksalzen leicht zu erklärende Erscheinungen vorhanden wären. Vielleicht sind solche die später zu besprechenden Eisenoxyd- und Braunsteinvorkommen am Südende der Sinaïhalbinsel und an anderen Orten.

Im Golfe von Akaba zeigte sich ein ähnlicher Unterschied zwischen Schlamm- und Bodenwasser in Bezug auf das Ammoniakverhältniss. Im Schlammwasser schwankte dasselbe zwischen den Zahlen 1·3 und 7, für das Bodenwasser wurde auf Station 207 (südlichster Theil der grössten Tiefen und des Golfes) und auf Station 230 (nördlicher Theil der grössten Tiefen) die Zahl 2 und auf Station 238 (nördlichster, immerhin noch über 800 *m* tiefer Theil des Golfes) die Zahl 1·4 gefunden.

In dem an organischen Schwimmkörperchen reichen Golf von Suez sind die Strömungen offenbar viel weniger im Stande, die aus Jahreszeit und Örtlichkeit sich ergebenden Unterschiede im Verhältniss der beiden Ammoniakarten auszugleichen. Dabei ist zu bemerken, dass im Bodenwasser enthaltene organische Substanzen, beziehungsweise die neben ihnen vorhandenen, aus ihnen bereits entstandenen Ammoniakmengen viel eher in Zusammenhalt mit der jeweiligen Jahreszeit der Untersuchung gebracht werden können, als das, was davon im Grundschlamm vorhanden ist, wo die Ablagerung in einer vor-

ausgegangenen Jahreszeit stattgefunden hat. 6·5mal soviel Ammoniak entwickelte sich bei künstlicher Oxydation, als schon fertig vorhanden war, im Bodenwasser der Herbst-Station 12, 3·7mal soviel im Bodenwasser der Winter-Station 145 und 2, beziehungsweise 1·6mal soviel in den Bodenwässern der gegen Ende des Winters fallenden Stationen 178 und 179. Erwähnenswerth ist, dass sich also auch hier die Verhältnisszahl Zwei oder eine davon wenig abweichende als Ausdruck des Ergebnisses längere Zeit anhaltender natürlicher Oxydationen oder sonstiger Veränderungen, welche eine Abspaltung von Ammoniak aus den organischen Substanzen des Meeres bewirken, herausgestellt hat.

Dieses Verhältniss, welches besagt, dass bei der Oxydation von organischen Substanzen doppelt so viel Ammoniak neu gebildet wird, als schon vorhanden ist, wurde im 100 *m*-Horizont unter 14 Fällen elfmal angetroffen, und zwar auf den Stationen 30, 33, 42, 95, 153, 160, 166, 203, 207, 230 und 238, von welchen die drei zuletzt genannten dem Golfe von Akaba angehören. Es hat den Anschein, als ob unter dem Einfluss der wirbelartigen Gesammtbewegung der Wassermassen das knapp über dem Grunde befindliche Wasser, welchem besonders an den Rändern des Hochseebeckens dasselbe Verhältniss der beiden Ammoniakarten eigen ist, zu den Meeresrändern emporgedrückt wird, dabei jedoch nur zum kleinsten Theil die eine Abgabe von Ammoniak an die Atmosphäre gestattende Oberfläche erreicht, sondern zumeist unter der Oberfläche, darunter auch in 100 *m* Tiefe, den Mittellinien länglicher Seebecken zuströmt, um in ihrer Nähe wieder unterzutauchen. Einer Beimischung von Wasser aus obersten an organischen stickstoffhältigen Substanzen reichen Wassertheilen ist es zuzuschreiben, dass auf den im nordwestlichen Theil der Hochsee gelegenen Stationen 149 und 165 aus den in 100 *m* Tiefe geschöpften Wasserproben dreimal so viel Ammoniak bei der Oxydation erhalten wurde, als fertig vorhanden war. Auf Station 104, nahe der Küste nördlich von Ras Benas, wurde viermal so viel, als vorhanden war, gewonnen. Hier am Südende der geraden, steil zu grossen Tiefen abfallenden afrikanischen Küstenstrecke, längs welcher das Wasser gegen Süden

fliesst, ist das 100 *m*-Wasser sehr arm an fertigem Ammoniak, offenbar desshalb, weil grössere Mengen von Oberflächenwasser, welches Ammoniak an die Atmosphäre abgegeben hat, beigemischt sind.

Der Normalwerth Zwei ergab sich ferner auf der im Golfe von Suez gelegenen Station 178 für 20 *m* Tiefe (bei 45 *m* Meerestiefe) und ein nur wenig grösserer, nämlich 2·6, auf der südöstlich vom Eingang in den Golf von Akaba gelegenen Station 153 für 300 *m* Tiefe (bei 900 *m* Meerestiefe).

Das Oberflächenwasser der vor Dschidda befindlichen Station 40 lieferte bei der Oxydation 2·5mal, das der Stationen 16 und 26, von welchen die eine im südlichsten Theil des Golfes von Suez, die andere nahe der Westküste des nördlichen Hochseetheiles liegt, 3mal, das der im nördlichen Theil des Golfes von Suez gelegenen Station 12 3·6mal so viel Ammoniak, als schon fertig vorhanden war.

Das Oberflächenwasser der im südlichsten Theil der Suezcanalstrecke, beziehungsweise im südlichen Theil der Wasserausfüllung des Gebietes der ehemaligen Bitterseen gelegenen Stationen 8 und 10 gab bei der Oxydation 4mal, das auf Station 7 im nördlichen Theil dieser Wasserausfüllung knapp über dem 10 *m* tiefen Grunde geschöpfte Wasser 3mal und das auf Station 5 im Timsahsee knapp über dem 7 *m* tiefen Grunde geschöpfte Wasser 6·6mal so viel Ammoniak, als vorher bei der blossen Destillation. Also auch in dieser Beziehung wich die Suezcanalstrecke nur unbedeutend von dem im Rothen Meer und im Mittelmeer zumeist Gefundenen ab.

Im Korallengebiet vor Mersa Halaïb waren die das Verhältniss zwischen den beiden Ammoniakarten ausdrückenden Zahlen grossen Schwankungen unterworfen. 7mal so viel Ammoniak, als schon da war, bildete sich bei der Oxydation im Oberflächenwasser des Punktes δ, welcher, als an der Westseite der kleinen nördlich vom Riffstreifen befindlichen Sandinsel gelegen, vor dem aus dem offenen Meer zuströmenden Wasser so weit geschützt ist, dass sich in seinem seichten Wasser von Organismen abstammende stickstoffhältige Substanzen in Lösung und in feiner Suspension anhäufen können. Der Umstand, dass durch die Brandung, welche das Entwei-

chen von Ammoniak in die Atmosphäre, aber auch Oxydation befördert, rund um die kleine Insel vom seichten Grund und vom flachen Strand Organismen oder Reste von Organismen abgerissen werden, erhöht offenbar auch vor den drei anderen Seiten der Insel die Menge des erst bei der künstlichen Oxydation entstehenden Ammoniaks bedeutend über das Normale; die betreffenden Oberflächenwässer gaben 5mal mehr davon, als fertig vorhanden war. Die Strömungsverhältnisse in dem durch den Riffstreifen gebildeten hafenartigen Becken, beziehungsweise die durch sie in der Oberflächenmitte fortwährend veranlassten Anhäufungen von frischen, noch wenig oxydirten, organischen Schwimmkörperchen dürften die Ursache sein, dass das Oberflächenwasser auf Punkt γ bei der Oxydation das Fünffache, auf den Punkten α und ϑ hingegen nur das Doppelte von dem bereits oder noch vorhandenen Ammoniak lieferte. Unter der Oberfläche waren in diesem hafenartigen Becken die Unterschiede in den Verhältnisszahlen geringer. Die auf den Punkten β und γ knapp über 6 und 40 *m* tiefem Grunde geschöpften Wasserproben gaben die Zahl Drei, die auf Punkt ι knapp über 21 *m* tiefem Grunde geschöpfte Wasserprobe gab die Zahl Zwei. In dem durch seine Klarheit ausgezeichneten Wasser zwischen den einzelnen Korallenriffen erwies sich die Menge des erst bei der Oxydation entstehenden Ammoniaks überhaupt und besonders auch im Vergleich zu dem vorhandenen als ausnehmend klein. Das in der buchtartigen Vertiefung am Westrand des südlichen Theiles des Riffstreifens auf Punkt μ knapp über $3^1/_2$ *m* tiefem Grunde geschöpfte Wasser gab nur 1·4mal so viel von dem ersteren Ammoniak als von dem letzteren. Bei dem auf Punkt λ zwischen Korallenstöcken knapp über 2 *m* tiefem Grunde geschöpften Wasser waren die beiden Ammoniakmengen gleich gross. In der Süd-(Boots-)Einfahrt zeigte, wie schon oben gesagt, das Oberflächenwasser der Station $\varkappa$, welches höchstwahrscheinlich einige Zeit früher zwischen eben solchen Korallenstöcken in dem hier besonders breiten Riffstreifen verweilt hatte und daraus durch die ganz langsame, direct nicht wahrnehmbare Strömung fortgeführt worden war, unter allen vor Mersa Halaïb untersuchten Wasserproben den grössten

Gehalt an fertigem Ammoniak. An stickstoffhältigen organischen Substanzen war es derart arm, dass bei der Oxydation relativ ein Minimum von Ammoniak, nur 0·7 des vorhandenen entstanden. —

Ein weiteres Interesse, besonders deshalb, weil sich diesbezüglich bereits ein theilweiser Gegensatz zwischen östlichem Mittelmeer und Marmara-Meer herausgestellt hat, bietet das Verhältniss zwischen der bei Oxydation mit übermangansaurem Kalium entstehenden Ammoniakmenge zu der bei solcher Oxydation von den organischen Substanzen aufgenommenen Sauerstoffmenge. Einerseits deutet dieses Verhältniss an, ob die in Wasserproben enthaltenen organischen Substanzen mehr pflanzlichen oder thierischen Ursprungs sind und ob sie bereits, in Lösung oder während des Zubodensinkens, beziehungsweise Vertragenwerdens organischer Schwimmkörperchen, mehr oder weniger der Stickstoff als Ammoniak abspaltenden Oxydation unterlegen sind. Anderseits gibt dieses Verhältniss einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Frage, ob speciell im Meeresgrund bei fortschreitender Oxydation der organischen Substanzen wegen reichlicher Bildung von Ammoniak Fällung von im Meerwasser gelösten Mineralbestandtheilen oder wegen reichlicher Bildung von Kohlensäure und von nicht alkalisch oder sogar sauer reagirenden organischen Substanzen, als Zwischenproducten der Oxydation, Lösungsprocesse zu erwarten sind.

Ebenso wie in der Abhandlung über das Marmara-Meer sei das Verhältniss in Zahlen ausgedrückt, welche angeben, wie viele Moleküle Sauerstoff aufgenommen werden, wenn bei der Oxydation der organischen Substanzen ein Molekül Ammoniak entsteht.

Im Marmara-Meer bleibt durch lange Zeit dasselbe Wasser wegen seines geringen specifischen Gewichtes obenauf, ferner ist fast die ganze südliche Hälfte dieses Meeres weniger als 100*m* tief, Verhältnisse, welche die überwiegende Bildung pflanzlichen Planktons begünstigen. Das, was in der tiefen Meereshälfte an organischen Schwimmkörperchen auf dem Grunde abgelagert wird, ist ferner wegen des langen Vertragenwerdens durch Strömungen schon derart der Oxyda-

tion unterlegen, dass dort nur mehr wenig Ammoniak entstehen kann. Im Schlammwasser der grössten Tiefe (1356 *m*) kamen 30, in dem geringerer Tiefen 20 Moleküle Sauerstoff auf 1 Molekül Ammoniak.

Im östlichen Mittelmeer hielt nur an einzelnen Stellen das Schlammwasser solche organische Substanzen in Lösung, dass bei ihrer Oxydation 30 und sogar etwas mehr Moleküle Sauerstoff bei Bildung je eines Moleküles Ammoniaks aufgenommen wurden. Es war dies der Fall vor der afrikanischen Küste im Westen von Alexandrien, wo, nach der Art der Vertheilung von Brom und Jod zu schliessen, hauptsächlich Algen, also Theile von pflanzlichem Plankton zur Ablagerung kommen, dann stellenweise vor der syrischen Küste und im Süden von Kleinasien, wo die an den Grund gelangenden organischen Schwimmkörperchen bereits eine weitgehende Oxydation erlitten haben können, nämlich dort, wo sie vorher von Strömungen durch die ausgedehnten Räume des östlichsten Theiles des Mittelmeerbeckens getragen worden sind. Am weitesten vorgeschritten war die Ammoniakabspaltung bewirkende Oxydation bei jenen organischen Substanzen, welche im Schlammwasser zwischen den Inseln Rhodus und Karpatho (zwischen Kreta und Kleinasien) enthalten waren. Hier kamen bei der künstlichen Oxydation 37 Moleküle Sauerstoff auf 1 Molekül Ammoniak. Hier und an einigen anderen Stellen des östlichen Mittelmeeres war von der im Meeresgrunde selbst verlaufenden Oxydation so viel Ammoniak geliefert worden, dass bei der künstlichen Oxydation weniger Ammoniak erhalten wurde, als schon fertig vorhanden war. Etwas Derartiges ist besonders dort möglich, wo in höherem Grade als sonst das den Grundschlamm durchsetzende Wasser stagnirt, in geringerem Masse von benachbarten Festlandsmassen angesaugt wird, und dort, wo nur wenige organische Schwimmkörperchen zur Ablagerung kommen. Zwischen Kreta und Kleinasien führen Strömungen aus dem östlichsten Theil des Mittelmeerbeckens in das Ägäische Meer, bringen stark oxydirte organische Schwimmkörperchen mit und verhindern wegen grösserer Geschwindigkeit der Wasserbewegung in den engen Meeresstrassen mehr oder weniger die Ablagerung die-

ser Schwimmkörperchen. Auch in der zwischen Cap Malea, der Südostspitze von Griechenland und der Insel Cerigo, gelegenen Meeresstrasse dürfte die im Vergleiche zum Sauerstoffverbrauch nur geringe Menge von Ammoniak, welche sich bei der Oxydation bildet, darauf zurückzuführen sein, dass die raschere Strömung einem reichlichen Zubodensinken organischer Schwimmkörperchen entgegenarbeitet.

Sonst kamen im Schlammwasser des östlichen Mittelmeeres immer weniger als 30 Moleküle Sauerstoff auf 1 Molekül Ammoniak. In einer grossen Anzahl von Fällen waren weniger als 20 Moleküle Sauerstoff erforderlich, und zeigten sich auch hier wieder mit der Lage, beziehungsweise mit Strömungserscheinungen zusammenhängende Unterschiede, z. B. im jonisch-afrikanischen Meere, wo das Schlammwasser bei der Oxydation viel Ammoniak abgab, und wo das Minimum an dazu nothwendigem Sauerstoff, nämlich 4 Moleküle auf 1 Molekül Ammoniak, angetroffen wurde. Nur in der Mitte dieses rundlichen Theilbeckens des östlichen Mittelmeeres, in einem Gebiet grösster, fast 4000 *m* betragender Tiefen und am nördlichen Rand dieses Theilbeckens, und zwar in Fortsetzung der Westküste der Adria, wo die Strömung aus der Adria herausführt, kamen ungefähr 20 Moleküle Sauerstoff auf 1 Molekül Ammoniak.

Was das Rothe Meer betrifft, so waren sowohl im Schlammwasser als auch im freibeweglichen Meerwasser ausnehmend kleine Sauerstoffmengen erforderlich, um bei der Oxydation der organischen Substanzen Ammoniak zu liefern.

Im Schlammwasser entfielen im Maximum 15 Moleküle Sauerstoff auf 1 Molekül Ammoniak, und zwar auf Station 27, also vor der gerade verlaufenden und steil zu grossen Tiefen abfallenden Westküste, nördlich von Ras Benas. Das entlang derselben gegen Südsüdosten strömende Wasser enthält weniger neue organische Schwimmkörperchen, und deshalb solche, welche stark oxydirt sind, bevor sie sich auf dem Meeresgrund ablagern. Im nordwestlichen Theil der Hochsee, aus welchem diese Strömung kommt, wurden in den Schlammwässern der nahe bei einander liegenden Stationen 18 und 165 nur 12 und

6 Moleküle Sauerstoff auf 1 Molekül Ammoniak verlangt. Der erstere Werth, ein Zeichen, dass die organischen Substanzen vor ihrer Ablagerung oder an der betreffenden Stelle des Meeresgrundes bereits eine ziemlich weitgehende Oxydation erfahren haben, wurde am Schluss des Sommers, der letztere Werth, welcher die Möglichkeit einer bedeutend reichlicheren Ammoniakentwicklung anzeigt, gegen Ende des Winters gefunden. Das Analoge drückt sich im Golfe von Suez darin aus, dass im Herbst auf Station 11 10 und im Winter auf den Stationen 145 und 178 5 Moleküle Sauerstoff aufgenommen wurden, wenn ein Molekül Ammoniak entstand. Auf der mehr in der Mitte der Golflänge gelegenen Station 179 waren auch im Winter 9 Moleküle Sauerstoff erforderlich. Sowie hier, wegen des verschiedenen Grades der Zufuhr und wegen der verschiedenen Art der zugeführten organischen Substanzen, zur selben Jahreszeit an nahe bei einander gelegenen Stellen sehr verschiedene Sauerstoffmengen zur Bildung gleicher Ammoniakmengen beansprucht wurden, zeigte sich dies auch im Golfe von Akaba und in der Hochsee. In ersterem wurde der, an einer Stelle der Hochsee sich wiederholende Minimalbetrag von 4 Molekülen auf Station 230 angetroffen. Noch etwas weiter im Norden des Golfes ergaben sich auf Station 238 7 Moleküle, welche auch am Südende des Gebietes grösster Tiefen auf Station 207 nothwendig waren. Am unterseeischen Abhang von Naueba waren es auf Station 232 9 Moleküle. Was endlich die beiden einander gegenüber liegenden Stationen 216 und 219 anbelangt, so wurden auf ersterer, welche vor der hier bis an das Meer herantretenden arabischen Gebirgsmasse gelegen ist, 8 Moleküle Sauerstoff in Anspruch genommen, auf letzterer hingegen, in deren Nähe zwischen dem Gebirge der Sinaihalbinsel und dem Strande ein Streifen Sandwüste liegt, nur 5 Moleküle, wohl deshalb, weil aus ihrem Grundschlamm der Oxydation unterlegene Theile der organischen Substanzen in Folge reichlicheren capillaren Aufsteigens von Wasser in benachbarte Festlandsmassen rascher weggeführt werden.

In der Hochsee wurde der Minimalbetrag von 4 Molekülen im Schlammwasser der ihrem nördlichen Theil angehörenden

Station 149 gefunden; nahebei zeigte sich auf Station 153 der Betrag von 10 Molekülen. Vor der Ostküste des nördlichen Hochseetheiles ergaben sich auf Station 155 6 und auf Station 160 8 Moleküle. Ebenfalls 8 Moleküle Sauerstoff waren in den Schlammwässern der Stationen 42, 72, 85 und 101, welche in dem südlichen, eine Meereserweiterung darstellenden Theil der Hochsee oder an seinen Grenzen liegen, erforderlich. In diesem Hochseetheil ergaben von vier anderen Stellen des Grundes zwei einen etwas geringeren und zwei einen etwas grösseren Werth für den bei der Bildung von Ammoniak aus den organischen Substanzen des Schlammwassers aufnehmbaren Sauerstoff. Auf den Stationen 95 und 99, vor der arabischen Küste bei Jambo, beziehungsweise unmittelbar vor dem dortigen breiten Streifen von Korallenriffen kamen 6 und 7, auf der über dem sanften Abfall des nordwestlichen Theiles der Meereserweiterung gelegenen Station 57 11 und auf der über dem Abfall zum kleinen, mehr als 2000 *m* tiefen Gebiet gelegenen Station 46 14 Moleküle Sauerstoff auf ein Molekül Ammoniak.

Für das knapp über dem Meeresgrunde befindliche Wasser schwankten die Verhältnisszahlen fast genau innerhalb derselben Grenzen wie für das Schlammwasser, doch vertheilten sich die Werthe in einer Anzahl von Fällen in einer anderen Weise. Sowohl das Maximum als das Minimum der erforderlichen Sauerstoffmengen gehören dem südlichen Theil der Hochsee an. Es kamen nämlich im Bodenwasser der Station 33 14 und in dem der Station 88 2 Moleküle Sauerstoff auf 1 Molekül Ammoniak. Der Umstand, dass viele Stellen des schlammigen Grundes der Hochsee mit Steinplatten bedeckt sind, also ein Eindringen des Belknap-Lothes in den Schlamm und somit eine Gewinnung von Schlammwasser verhindern oder erschweren, brachte es mit sich, dass von diesen Stationen, sowie von zwei anderen in diesem Hochseetheil befindlichen die auf das Schlammwasser bezüglichen Zahlen nicht vorliegen. Diese anderen sind die Stationen 75 und 79, für deren Bodenwässer 9 und 7 Moleküle Sauerstoff erforderlich waren, um bei der künstlichen Oxydation je 1 Molekül Ammoniak zu liefern. Von fünf Stellen dieses Hochseetheiles konnten sowohl für Schlamm- als für Bodenwasser die entsprechenden

Werthe gewonnen werden. In einem Falle, nämlich auf Station 57, stimmten die Zahlen vollkommen, in drei anderen Fällen fast vollkommen überein. In den Bodenwässern der Stationen 46, 72 und 99 wurden nämlich 11, 6 und 9 und in den Schlammwässern derselben Stationen 14, 8 und 7 Moleküle Sauerstoff verlangt. Auf der am Nordrande der Meeresserweiterung gelegenen Station 101 war der Unterschied grösser, indem im Bodenwasser 12, im Schlammwasser 8 Moleküle auf 1 Molekül Ammoniak kamen. In der Hochsee wurde nur noch auf Station 27, vor der Westküste des nördlichen Theiles eine grössere Differenz zwischen Boden- und Schlammwasser, nämlich die zwischen den Zahlen 8 und 15, gefunden. Die bedeutende Länge der Strecken, welche die organischen Schwimmkörperchen, von Strömungen getragen, im Becken der Hochsee zurücklegen können, bevor sie auf dem Meeresgrunde abgelagert werden, bringt es offenbar mit sich, dass zumeist bereits im freibeweglichen Meerwasser die Oxydation zu einem gewissen Abschluss gelangt. Was sich dann im Schlammwasser von derart veränderten Körperchen auflöst, kann in Bezug auf das Verhältniss zwischen der bei weiterer Oxydation aufnehmbaren Sauerstoffmenge und der dabei abspaltbaren Ammoniakmenge mehr oder weniger mit dem übereinstimmen, was sich in dem knapp über dem Grunde befindlichen Wasser von den mitgeführten Schwimmkörperchen gelöst hat oder darin in ganz feiner Vertheilung suspendirt ist. Im nördlichen Theil der Hochsee war diese Übereinstimmung an zwei Stellen, nämlich unter den Stationen 18 und 165 vollkommen, an drei anderen Stellen fast vollkommen. Es kamen in den Bodenwässern der Stationen 149, 155 und 160 5, 8 und 7, in den Schlammwässern derselben Stationen 4, 6 und 8 Moleküle Sauerstoff auf ein Molekül Ammoniak. Auf den Stationen 22, 114, 166 und 203 wurde nur das knapp über dem Grunde befindliche Wasser untersucht. Die erhaltenen Werthe, nämlich 10, 5, 4 und 3 Moleküle Sauerstoff auf ein Molekül Ammoniak reihen sich an jene an, welche sich bei Schlammwässern auf benachbarten Stationen und zur selben Jahreszeit ergeben haben.

Auf Station 202, welche in der den Haupteingang zum Golfe von Suez bildenden Jubalstrasse liegt, wurden für das über dem 72 *m* tiefen Grunde befindliche Wasser, ebenso wie für das über dem 878 *m* tiefen der am Aussenrand dieser Strasse gelegenen Station 203 nur 3 Moleküle Sauerstoff als zur Bildung von 1 Molekül Ammoniak erforderlich gefunden. Im nördlichsten Theil des Golfes von Suez hatte die Untersuchung des Schlammwassers von Station 12 gezeigt, dass bei der Oxydation 11 Moleküle Sauerstoff auf 1 Molekül Ammoniak kamen. Im Bodenwasser derselben Station waren nur 4 Moleküle Sauerstoff nothwendig. Auf den drei anderen Stationen des Golfes 145, 178 und 179 ergab das Bodenwasser immer 7 Moleküle Sauerstoff auf 1 Molekül Ammoniak. Auf den beiden ersteren Stationen verlangte das Schlammwasser 5 und auf der zuletzt genannten 9 Moleküle Sauerstoff. Auf Station 178 erforderte das aus 20 *m* Tiefe geschöpfte Wasser 6 Moleküle.

Im Golfe von Akaba zeigte sich auf Station 207, am Südende des Gebietes der grössten Tiefen ein analoger Unterschied wie auf Station 12 des Golfes von Suez. Im Schlammwasser kamen 7, im Bodenwasser nur 3 Moleküle Sauerstoff auf 1 Molekül Ammoniak. Auf der am Nordende des Golfes gelegenen Station 238 herrschte Übereinstimmung zwischen Schlamm- und Bodenwasser, auf Station 230 erforderte das letztere 7 Moleküle, während das erstere nur 4 beansprucht hatte.

In 100 *m* Tiefe waren die Schwankungen in der Grösse der Verhältnisszahl zwischen dem von den organischen Substanzen beanspruchten Sauerstoff und dem abspaltbaren Ammoniak noch geringer. Auf Station 95 ergaben sich 11, auf den Stationen 30, 33, 42 und 104 9 Moleküle Sauerstoff auf 1 Molekül Ammoniak. Diese Stationen gehören der südlichen Hälfte der Hochsee an. In der nördlichen Hälfte waren auf Station 160 7, auf Station 149 6, auf den Stationen 153 und 165 5, auf Station 166 4 und auf Station 203 3 Moleküle Sauerstoff zur Bildung von einem Molekül Ammoniak erforderlich. Auf Station 153 bedurfte das in 300 *m* Tiefe geschöpfte Wasser 7 Moleküle Sauerstoff. Im 100 *m*-Horizont des Golfes

von Akaba kamen unter Station 238 7, unter Station 230 5 und unter Station 207 3 Moleküle Sauerstoff auf 1 Molekül Ammoniak.

Schliesslich sind noch einige Werthe für seichtes Wasser und für Oberflächenwasser anzuführen.

Auf Station 5, im Timsahsee der Suezcanalstrecke, kamen in dem knapp über 7 *m* tiefem Grunde geschöpften Wasser 5, auf Station 7, in der Wasserausfüllung des Gebietes der ehemaligen Bitterseen, in eben solchem Wasser 6, auf Station 8, im südlichen Theil dieser Wasseransammlung, im Oberflächenwasser, sowie auch auf Station 10 im Oberflächenwasser der südlichsten Canalstrecke 3 von organischen Substanzen beanspruchte Sauerstoffmoleküle auf 1 bei der Oxydation entstehendes Ammoniakmolekül.

Auf den am Nord- und Südende des Golfes von Suez gelegenen Stationen 12 und 16 ergab die Untersuchung des Oberflächenwassers 4 und 5 Moleküle Sauerstoff, während sich 8 Moleküle, als in Beziehung zu 1 Molekül Ammoniak stehend, sowohl im Oberflächenwasser der Station 26, im nördlichen Theil der Hochsee, als auch in dem der Station 40 vor Dschidda herausstellten.

In dem Gebiet der Korallenriffe vor Mersa Halaïb schwankte diese Verhältnisszahl zwischen 6 und 15. 6 Moleküle Sauerstoff erforderten zur Bildung von 1 Molekül Ammoniak die Oberflächenwässer der Punkte η und ϑ, ersterer am Nordende der kleinen Sandinsel in der Nähe der nördlichen Einfahrt nach Mersa Halaïb, 7 Moleküle das Oberflächenwasser des Punktes γ im hafenartigen Wasserbecken zwischen Festlandsküste und dem Riffstreifen; 8 Moleküle ergaben sich für das nahebei auf Punkt β über 6 *m* tiefem Grunde geschöpfte Wasser, 9 Moleküle für das auf Punkt γ über 40 *m* tiefem Grunde geschöpfte Wasser. 10 Moleküle stellten sich für fünf Stellen heraus, nämlich für die Wasseroberfläche der Punkte α, δ, ε und ζ, sowie für das Wasser knapp über 21 *m* tiefem Grunde unter Punkt ι. 11 Moleküle Sauerstoff kamen auf 1 Molekül Ammoniak im Oberflächenwasser der südlichen (Boots-)Einfahrt nach Mersa Halaïb und in der Vertiefung an der Westseite des südlichen Rifftheiles ($3^1/_2$ *m*). Auf Punkt λ zwischen grossen Korallen-

stöcken aus 2 *m* Tiefe geholtes Wasser nahm bei der Oxydation der organischen Substanzen 15 Moleküle Sauerstoff auf und lieferte dabei 1 Molekül Ammoniak.

Salpetrige Säure.

Wie die Untersuchungen im östlichen Mittelmeer und im Marmara-Meer gelehrt haben, kann sich die unter Mitwirkung von Mikroorganismen in den finsteren Meerestiefen bei der Oxydation organischer Substanzen entstandene salpetrige Säure nur dort zu grösseren Mengen (als Salz gebunden) ansammeln, wo die Durchmischung der über einander befindlichen Wasserschichten gering ist. Denn in den obersten, dem Sonnenlichte zugänglichen Schichten verschwindet die salpetrige Säure wieder, ihren Stickstoff pflanzlichen Organismen zur neuen Bildung organischer Substanzen oder zur Bildung von Ammoniak abgebend. —

Auf der Strecke des Suezcanales wurden zehn Wasserproben auf salpetrige Säure geprüft. Es waren die Oberflächenwässer der Stationen 1, 4, 5, 6 und 10, die Wässer aus 5 *m* der Stationen 1 und 5 und die Bodenwässer der Stationen 1, 5 und 7 aus 9, 7 und 10 *m* Tiefe. Keine von diesen Proben gab, mit Schwefelsäure und Jodzinkstärkelösung versetzt und dann zwei Stunden lang stehen gelassen, eine Färbung. Auf Station 1, noch im Hafen von Port Said, u. zw. in seinem südlichen, für Kriegsschiffe bestimmten Theil, zeigte sich zwischen dem Oberflächenwasser und dem Wasser aus 5 *m* Tiefe einerseits und dem Bodenwasser anderseits insoferne ein ganz kleiner Unterschied, als bei der Prüfung der beiden ersteren Proben auch bei sechsstündigem Stehenlassen keine Reaction eintrat, während die letztere Wasserprobe hiernach ein kaum merkliches Violett aufwies.

Etwas Ähnliches, nämlich, dass bei Gegenwart von grossen Mengen organischer Substanzen schon wenige Meter unter der Wasseroberfläche Spuren von (während der Nächte entstandener) salpetriger Säure vorhanden sind, ergab sich im Gebiete der Korallenriffe vor der afrikanischen Küste bei Mersa Halaïb. Auf dem ganz nahe bei dem primitiven Molo

und bei der kleinen egyptischen Soldatenniederlassung gelegenen Punkt β, knapp über 6 *m* tiefem Meeresgrund geschöpftes Wasser gab nach einer Stunde keine Färbung, nach zwei Stunden eine Spur Violett,[1] nach 24 Stunden ein ziemlich starkes Violett. Auf dem vom Strande entfernteren Punkt γ gab das knapp über dem 40 *m* tiefen Grunde geschöpfte Wasser auch bei 24stündigem Stehenlassen mit Jodzinkstärke und Schwefelsäure keine Reaction auf salpetrige Säure. In dem schmäleren, südlichen Theil des hafenartigen Beckens zwischen der Festlandsküste und dem Riffstreifen enthielt das auf Punkt ι knapp über 21 *m* tiefem Boden geschöpfte Wasser wieder eine, zwar kaum nachweisbare Menge von salpetriger Säure, indem sich bei der Prüfung darauf nach zwei Stunden keine Färbung, nach 24 Stunden eine Spur Violett eingestellt hat. Auf Punkt λ zwischen Korallenstöcken aus 2 *m* Tiefe emporgeholtes Wasser zeigte auch nach 24 Stunden keine Reaction, während auf dem benachbarten Punkt μ, welcher mit dem tieferen Wasser im hafenartigen Becken in freier Verbindung steht, die knapp über dem $3^1/_2$ *m* tiefen Boden geschöpfte Probe nach zwei Stunden keine Färbung, nach 24 Stunden eine Spur Violett hervorrief.

Bei den, dem offenen Meere entnommenen Wasserproben wurde in den meisten Fällen nach Zugabe von Schwefelsäure und Jodzinkstärkelösung im Maximum nach zwei Stunden auf den eventuellen Eintritt einer Reaction geachtet. War keine eingetreten, so wurde auf den Nachweis vielleicht vorhandener, ganz geringer Spuren verzichtet, und der Gehalt des betreffenden Wassers an salpetriger Säure »gleich Null« bezeichnet.

Die geringe Tiefe des Golfes von Suez, d. h. der Umstand, dass das Sonnenlicht bis an seinen Grund reicht, bringt es mit sich, dass in diesem Golfe, mit Ausnahme des südlichsten Theiles, in welchen etwas Tiefenwasser aus der Hochsee durch die Jubalstrasse einzudringen vermag, keine oder fast keine salpetrige Säure angetroffen wurde. »Gleich Null« ergab sich im Oberflächenwasser der Stationen 12 und

[1] Nach der in dem Abschnitt über die »Untersuchungsmethoden« besprochenen willkürlichen Scala war der Gehalt an salpetriger Säure gleich 1.

16, ferner sowohl im Boden- als im Schlammwasser der Stationen 12 und 145 (bei 48 und 62 *m* Meerestiefe). Das auf Station 145 knapp über dem Boden geschöpfte Wasser wies, mit Schwefelsäure und Jodzinkstärkelösung versetzt, auch nach sechs Stunden keine Färbung auf, jedoch nach 24 Stunden ein ganz schwaches Violett, während das durch Filtriren des Belknap-Loth-Inhaltes gewonnene Schlammwasser nach 24 Stunden keine Reaction anzeigte. Auch dies stimmt mit den im östlichen Mittelmeer, selbst für bedeutend grössere Tiefen gemachten Erfahrungen, welche darauf hindeuten, dass wohl wegen Lichtabsorption auf der Decke des Meeresgrundes in der dem Loth zugänglichen obersten Schicht des Grundschlammes der Gehalt an salpetriger Säure hinter dem des knapp über dem Grunde befindlichen Wassers zurücksteht. Auf der im südlichsten Theil des Golfes gelegenen Station 202, in der Nähe des steilen unterseeischen Abhanges des Hochseebeckens wurde in 20 *m* Tiefe eine ganz geringe Menge von salpetriger Säure (gleich 1) nachgewiesen, knapp über dem 73 *m* tiefen Grunde eine etwas grössere Menge (gleich 5).

In der Hochsee ergab die Prüfung des Oberflächenwassers auf den Stationen 18, 26 und 40 Null. Aus 100 *m* Tiefe wurden 38 Wasserproben untersucht. Davon enthielten 19 Null, 18 die ganz geringe Menge 1 und eine die wenig grössere Menge 2. In der Verengung des Hochseebeckens auf der Höhe von Ras Benas, wo eine lebhaftere Durchmischung der über einander befindlichen Wasserschichten, ein stetes Hinabgelangen von Wassermassen, welche in den obersten Schichten unter dem Einfluss des Sonnenlichtes, beziehungsweise von Pflanzen ihres eventuellen Gehaltes an salpetriger Säure beraubt worden, zu erwarten ist, wurde durchaus Null gefunden, nämlich unter den Stationen 30, 67, 69, 99, 101, 102, 104 und 119. Dementsprechend war auch im Süden der Meereserweiterung, in der Höhe von Dschidda unter den Stationen 42 und 88 Null. In der Meereserweiterung wurden unter den gegen die Küsten zu gelegenen Stationen 47, 73, 76, 79 und 95, infolge des Hindrängens von Theilen des Tiefenwassers, geringe Mengen von salpetriger Säure, allerdings nur gleich 1, angetroffen. In der Mitte der Meeres-

erweiterung, wo ein spiralförmiges Untertauchen von Theilen des Wassers der obersten Meeresschichten und auch ein unmittelbarer Zufluss von gegen die Meeresränder emporgestiegenem Tiefenwasser zu erwarten ist, hat sich unter den Stationen 33, 71 und 72 Null, unter der Station 75 die Menge 1 ergeben. Im nördlichen Theil der Hochsee zeigte sich in 6 von 19 Fällen Null, und zwar unter den Stationen 18, 110, 114, 125, 129 und 255. Davon liegen 125, 129 und 255 auf jener Seite von Inseln, nämlich den der Ortschaft El Wedsch und dem Sherm Habban vorgelagerten Inseln, den Brüderinseln, den Inseln Tiran und Senafir, auf welcher die Strömungsverhältnisse, beziehungsweise die von den Inseln wegfliessenden tieferen Meerwassermassen ein Hinabsinken von Theilen des benachbarten Oberflächenwassers in Aussicht stellen. 110 und 114 liegen über oder neben der niedrigen Bodenschwellung, welche die beiden mehr als 1000 *m* tiefen Grundgebiete trennt, einer Meeresverengung ähnlich wirkt, d. h. eine raschere Durchmischung der Wasserschichten begünstigt. Bei 110, welche über einer unterseeischen Bucht liegt, kommt noch dazu, dass das vorüberströmende Tiefenwasser, ähnlich wie bei den Inseln, ansaugend auf Theile des benachbarten Oberflächenwassers, auch auf das der unterseeischen Bucht wirken kann. Das Fehlen der salpetrigen Säure unter 18 kann auf die Nähe der Insel Scheduan zurückgeführt werden, wenn man annimmt, dass, wenigstens zur Zeit der Probeentnahme, nämlich im Herbst, Wassermassen der Hochsee an der Südspitze der Sinai-Halbinsel vorbei gegen die Insel Scheduan und dann über die Stellen unter Station 18 hinaus fliessen. Im Winter, wo der Spiegel des Rothen Meeres steigt, wo bei Suez die Strandlinie eine um ca. 1 *m* grössere Höhe als im Sommer erreicht, konnte bei verstärktem Drängen des Hochsee-Tiefenwassers zu den Meeresrändern auf der neben 18 befindlichen Station 166 in 100 *m* Tiefe salpetrige Säure, wenn auch nur gleich 1, gefunden werden.

Auf das Eindringen von etwas Tiefenwasser in den südlichsten Theil des Golfes von Suez wurde schon oben das Vorkommen von salpetriger Säure, gleich 5, über 73 *m* tiefem Grunde (1. April) zurückgeführt. Im Übrigen dürfte die

ziemlich regelmässige Form eines kurzen Troges, welche dem Becken der Hochsee nördlich von den Brüderinseln eigen ist, die gleichmässige Beimischung von Tiefenwasser zum 100 *m*-Horizont bewirken, welche sich darin äussert, dass hier über die ganze Meeresbreite der Werth 1 gefunden wurde, nämlich unter den Stationen 131, 136, 149, 151, 155, 156, 160, 165 und 203. Nur unter Station 153, nahe dem Abhang des den Golf von Akaba von der Hochsee trennenden unterseeischen Höhenrückens, zeigte sich ein etwas grösserer Gehalt an salpetriger Säure, gleich 2. Hierher kann Tiefenwasser reichlicher emporsteigen. In dem Hochseegebiet südlich von den Brüderinseln schieben sich über unregelmässig gestalteten Meeresgrund zwischen die schon angeführten Orte ohne salpetrige Säure unter den Stationen 113 und 128 Wassermassen mit einem Gehalt gleich 1 ein.

Während im 100 *m*-Horizont der Hochsee als Maximum der Werth 2, und zwar nur einmal gefunden wurde, ergab sich im 100 *m*-Horizont des Golfes von Akaba siebenmal der Werth 6. In Übereinstimmung mit der Hochsee wurde nur in dem regelmässig trogartig gestalteten Theil des Beckens, welcher auch hier der nördlichste Theil ist, eine gleichmässige Zumischung von Tiefenwasser bemerkt. Es war dies unter den Stationen 234, 236, 238 und 241, wo immer der Werth 6 gefunden wurde, der Fall. Unter der zuletzt genannten, neben dem Inselchen Faraûn gelegenen Station war die Menge 5 im 10 *m*-Wasser und selbst noch im Oberflächenwasser vorhanden. Derselbe Werth 5 wurde in 100 *m* Tiefe auf den noch dem nördlichen, gleichmässig tiefen Golftheil angehörenden Stationen 227 und 230 erhalten. Etwas weiter südlich beginnt das über 1000 *m* tiefe Gebiet und damit auch ein Durcheinander verschiedener Gehalte an salpetriger Säure. Die Menge 6 wurde unter den Stationen 219, 221 und 225 angetroffen, welche, wie die Karte IV zeigt, nahe der Küste und etwas ausserhalb der 1000 *m*-Tiefenlinie gelegen sind, so dass zu ihnen Tiefenwasser reichlich emporgeschoben werden kann. Die Menge 5 ergab sich unter Station 220, die Menge 4 unter Station 209, die Menge 3 unter Station 215, die Menge 2 unter Station 232, die Menge 1 unter den Stationen 207 und 212.

Hieran anschliessend sei noch bemerkt, dass auf Station 250 im Oberflächenwasser, sowie auch im 10 *m*-Wasser der Werth 2 und im Oberflächenwasser der Station 252 Null gefunden wurde. — Das Emporkommen von Tiefenwasser an sich, noch mehr der Umstand, dass es an benachbarten Stellen fehlt und vorhanden ist, muss Störungen der Niveaufläche des Meeres oder von Meerestheilen verursachen.

Was das knapp über dem Grunde befindliche Wasser betrifft, so wurden manchmal etwas grössere Werthe für den Gehalt an salpetriger Säure als im 100 *m*-Horizont vorgefunden, doch war oft, weil eben auch schon für die Verhältnisse des 100 *m*-Horizontes die Gestaltung des Meeresgrundes von Einfluss ist, eine Übereinstimmung wahrzunehmen.

In der Hochsee wurden 36 knapp über dem Grunde geschöpfte Wasserproben (Bodenwässer) auf salpetrige Säure geprüft. 16 davon gaben Null, 12 den Werth 1, sechs den Werth 2 und zwei den Werth 5; fast nirgends wurde also Wasser angetroffen, das lange genug in den finsteren Meerestiefen verweilt hatte, um halbwegs bedeutende Mengen von salpetriger Säure entstehen zu lassen.

Ebenso wie im 100 *m* Horizont zeigte sich »Null« auch knapp über dem Grunde hauptsächlich in der Verengung der Hochsee und über unregelmässig geformtem Meeresgrunde, in welchen beiden Fällen die Durchmischung der Wasserschichten besonders rasch verläuft, so dass nach und nach alle Theile des Tiefenwassers in die oberste Schicht gelangen, daselbst ihres eventuellen Gehaltes an salpetriger Säure beraubt werden. Das striemenförmige Wegfliessen von derartigem Wasser oder das Untertauchen von Theilen des Wassers der obersten Schichten überhaupt bringt es mit sich, dass ab und zu auch in salpetrige Säure hältigen Gebieten des Bodenwassers auf Stellen gestossen wurde, welche frei von salpetriger Säure waren. Solche Stellen fanden sich unter den Stationen 27, 79, 88, 149 und 255. Der ungleichmässigen Gestaltung des Meeresgrundes, beziehungsweise der Nähe von Inseln, ist es zuzuschreiben, dass sich unter den Stationen 114, 125 und 129 Null ergab. In der Meeresverengung und in dem angrenzenden Theil der Meereserweiterung ergab sich Null in

den Bodenwässern der Stationen 33, 67, 69, 70, 72, 99 und 101, sowie im 500 *m*-Wasser der Station 55. Der Umstand, dass an vielen dieser Stellen der Sauerstoffgehalt bedeutend verringert war, zeigt, um wie viel langsamer die Bildung der salpetrigen Säure erfolgt, als der Verbrauch des Sauerstoffes, ja dass beide als nahezu unabhängig von einander betrachtet werden können. Übrigens spricht Vieles dafür, dass von der Meeresoberfläche aus die Zerstörung der salpetrigen Säure in bedeutend grössere Tiefen hinabreicht, als die Sauerstoffproduction, beide wahrscheinlich zum Theil durch verschiedene Arten pflanzlicher Organismen veranlasst. In der Meereserweiterung wurde von salpetriger Säure die Menge 1 im Bodenwasser der Stationen 46, 47, 55, 57, 75, 85 und 95, die Menge 2 im Bodenwasser der Stationen 44, 73 und 76 gefunden. Im nördlichen Theil der Hochsee ergab sich der Werth 1 im Bodenwasser der Stationen 113, 120, 128, 131 und 166, sowie im 600 *m*-Wasser der Station 136 und im 400 *m*-Wasser der Station 151, der Werth 2 im Bodenwasser der Stationen 155, 156 und 203, der Werth 4 im 300 *m*-Wasser der Station 153, der Werth 5 im Bodenwasser der Stationen 160 und 165. Es ist wahrscheinlich, dass der etwas grössere Gehalt des Tiefenwassers im nördlichen Theil der Hochsee im Vergleich zu dem im Tiefenwasser des südlichen Theiles gefundenen mit dem Umstand zusammenhängt, dass der nördliche Theil im Winter untersucht wurde, wo weniger Sonnenlicht in die Meerestiefen gelangt.

Wenn im Golf von Akaba das Tiefenwasser einen noch bedeutenderen Gehalt an salpetriger Säure aufwies, so dürfte dies zum Theil daher rühren, dass die Untersuchung am Ende des Winters stattgefunden hat, während dessen die Bildung der salpetrigen Säure in reichlicherem Maasse vor sich gegangen ist, zum Theil daher, dass wegen der grossen Tiefe und Schmalheit dieses Golfes die Hauptmasse des Wassers trotz seiner Bewegung längere Zeit in der Tiefe verweilt. Dabei ist wieder an die Unabhängigkeit von dem Betrage des Sauerstoffverbrauches, der hier wegen der geringeren Mengen von vorhandenen organischen Substanzen sehr hinter dem in den Tiefen der Hochsee beobachteten zurück-

bleibt, zu erinnern. Sowie im 100 *m* - Horizont wurde ein gleicher oder fast gleicher Gehalt an salpetriger Säure in dem durch seinen fast ebenen Boden ausgezeichneten nördlichen Theil des Golfes gefunden. Der Werth 6 ergab sich im Bodenwasser der Stationen 227, 230, 238 und 241, der Werth 7 im Bodenwasser der Station 236 und der Werth 5 in dem der Station 232. Auf den beiden, an der Nordgrenze des mehr als 1000 *m* tiefen Gebietes gelegenen Stationen 221 und 225 wurde im Bodenwasser die Menge 7 angetroffen. In der südlichen Hälfte des Golfes waren die Schwankungen im Gehalte des Tiefenwassers an salpetriger Säure viel grösser. Die Menge 6 wurde im Bodenwasser der Station 219 gefunden, die Menge 5 im Bodenwasser der Stationen 207, 212 und 214, sowie im 500 *m*-Wasser der Station 220, die Menge 4 im Bodenwasser der Stationen 209, 213 und 215, die Menge 2 im Bodenwasser der Station 250, die Menge 1 im Bodenwasser der Stationen 216 und 252.

Was das, die oberste Schicht des Grundschlammes durchdringende, mit dem Belknap-Loth emporgeholte und dann durch Filtration gewonnene Wasser betrifft, so stimmte in der Hochsee sein Gehalt an salpetriger Säure ganz oder fast ganz mit dem des jeweilig knapp über dem Meeresgrund befindlichen, freibeweglichen Wassers überein. Null wurde auf den Stationen 27, 72, 99, 101, 114, 119, 125, 129 und 131, die Menge 1 auf den Stationen 55, 57, 85, 95, 128, 149, 155, 160 und 165, die Menge 2 auf den Stationen 42, 46 und 153, die Menge 4 auf Station 18 gefunden. Dabei sei erwähnt, dass ebenso wie bei den Schlammwässern des östlichen Mittelmeeres die von Jodzinkstärkelösung und Schwefelsäure veranlasste Färbung, falls sie zu gering war, um ein deutliches Blau erkennen zu lassen, sehr oft (wegen Gegenwart organischer Substanzen) anstatt blauviolett rothviolett erschien.

In dem an salpetriger Säure relativ reichen Golf von Akaba wies das Schlammwasser nirgends den Werth Null auf, immer trat aber die im Schlammwasser enthaltene Menge hinter der im Wasser knapp über dem Grunde befindlichen zurück, derart, dass sie sich mit der im Schlammwasser der Hochsee gefundenen in Übereinstimmung zeigte. Es

ergab sich nämlich die Menge 1 auf den Stationen 207, 212, 230 und 232, die Menge 2 auf den Stationen 209, 219 und 236, die Menge 4 auf Station 215. Es scheint sich hier mit dem Grundwasser ähnlich zu verhalten wie im östlichen Mittelmeere. Wenn über einem kleinen Gebiet des Grundes das freibewegliche Wasser einen anderen Gehalt an salpetriger Säure aufweist als über der Hauptfläche des Grundes, so kann wegen capillarer Weiterbewegung von Wasser gegen die Küsten hin doch auch für das Schlammwasser jenes kleinen Gebietes der Gehalt des Wassers im grossen Gebiet, hier der des Schlammwassers der benachbarten Hochsee massgebend sein. Im Golfe von Akaba und in der Hochsee würde, vorausgesetzt, dass das Bodenwasser grössere Mengen von salpetriger Säure enthält, nur dort der Gehalt des Schlammwassers daran etwas zunehmen, wo benachbartes Festland besonders wenig geeignet ist, ansaugend auf das Grundwasser und damit ausgleichend auf seinen Gehalt an salpetriger Säure zu wirken. Bei Station 215 treten die arabischen Felsberge bis an das Ufer des Golfes von Akaba heran. Station 18 liegt neben dem aus sehr dichtem Gestein bestehenden östlichen Theil der Insel Scheduan.

Brom.

In Übereinstimmung mit dem Ocean sind im östlichen Mittelmeere durchschnittlich 0·07 *g* Brom auf 1000 *g* Wasser gefunden worden. Nur vor der afrikanischen Küste im Westen von den Nilmündungen, wo während des Sommers im vorbeiströmenden Wasser in den obersten Meeresschichten durch freischwimmende Algen eine bedeutende Wegnahme von Brom und Jod aus Salzen des Meerwassers stattfindet, hat sich eine starke Verringerung des Bromgehaltes gezeigt, indem im Minimum 0·036 *g* Brom in 1000 *g* Wasser vorhanden waren.

Im Herbst das diesmalige Arbeitsgebiet erreichend, wurde sofort das Wasser des Golfes von Suez und das der Hochsee auf eine etwa eingetretene Verringerung des Bromgehaltes geprüft.

Sowohl das Oberflächenwasser der Station 12, als auch das Oberflächen- und das 10 *m*-Wasser der Station 18 enthielten

in 1000 *g* 0·068 *g* Brom. Es hatte also keine auffallende Änderung des Bromgehaltes stattgefunden. Die überall vor sich gehende Wasserbewegung, beziehungsweise die durch dieselbe bewirkte Durchmischung der übereinander befindlichen Wassermassen ist eben einer reichlichen Entwicklung von brom- und jodaufspeichernden Algen hinderlich.

In Verfolgung eines in der III. Abhandlung (1893) über das östliche Mittelmeer ausgesprochenen Gedankens wurde das Wasser im Gebiete der Korallenriffe von Mersa Halaïb auf seinen Bromgehalt untersucht. Bei der den Korallenstöcken eigenthümlichen Symbiose von Pflanzen und Thieren[1] kann es geschehen, dass durch die Bildung von brom- und jodhältigen organischen Verbindungen,[2] d. h. durch die Wegnahme von Brom und Jod aus Salzen des Meerwassers die Abscheidung von Metallionen als Metalloxyde[3] vielleicht unter Mitwirkung organischer Säuren oder als Carbonate von Calcium und Magnesium erleichtert wird. Eine Verringerung des Bromgehaltes wurde thatsächlich nachgewiesen. Als Minimum ergab sich ein Gehalt von 0·051 *g* Brom auf 1000 *g* Wasser unter Punkt λ zwischen grossen Korallenstöcken knapp über 2 *m* tiefem Grunde. 0·054 *g* enthielt das Oberflächenwasser des durch die kleine Sandinsel im Norden des Riffstreifens und durch Aussenriffe vor raschem Wasseraustausch mit dem offenen Meere geschützten Punktes δ, 0·06 *g* sowohl das unter Punkt ι im nördlichen Theile des hafenartigen Beckens zwischen Festland und Korallenstreifen knapp über 21 *m* tiefem Grunde befindliche Wasser als auch das Oberflächenwasser des Punktes ϰ am Südende des Riffstreifens. Dass der Betrag der Verringerung des Bromgehaltes vor der afrikanischen Küste im Westen von den Nilmündungen grösser war als im Riffgebiet vor Mersa Halaïb ist verständlich. Dort sind es viele kleine Algen, welche das Wasser freischwimmend durchsetzen und

[1] Brandt, Archiv für Physiologie. Jahrg. 1882, S. 147 etc.

[2] Darüber unter Anderem: Hundeshagen »Zeitschr. f. angewandte Chemie.« Jahrg. 1895, S. 473, Drechsel Z. f. Biolog. *33*, 85 und die Arbeiten von Baumann.

[3] Nach Forchhammer enthalten einzelne Korallenarten Silber, Blei und Kupfer.

so diesem grössere Mengen von Brom entziehen können, als es hier geschieht, wo das Wasser zumeist ungemein klar ist und sein Brom vorwiegend an die schleimigen Hüllen der Korallenstöcke abgeben mag.

Auf der Strecke des Suezcanales, wo ebenfalls durch Algen oder vielleicht durch Auslaugung früher (vor Eröffnung des Suezcanales) vorhanden gewesener Salzablagerungen der Bromgehalt des Wassers eine Änderung erfahren haben konnte, wurden zwei Stellen daraufhin untersucht. Auch hier musste auf die Bestimmung des quantitativ kaum verfolgbaren Jod verzichtet werden. Der das Gebiet der ehemaligen Bitterseen ausfüllenden Wasseransammlung wurde auf Station 6 eine Probe von der Oberfläche und auf Station 7 eine knapp über 10 *m* tiefem Grunde entnommen. Die erstere wies 0·097, die letztere 0·101 *g* Brom in 1000 *g* auf. Der Mehrbetrag, gewöhnlichem Meerwasser gegenüber, entspricht dem nicht sehr bedeutend vergrösserten Salzgehalt überhaupt. Bezieht man die gefundenen Brommengen auf die in denselben Wasserproben vorhandenen Chlormengen, so zeigt sich eine nahezu vollkommene Übereinstimmung mit dem Oceanwasser. Dieses enthält auf 100 Theile Chlor 0·34 Theile Brom, das Oberflächenwasser der Station 6 0·305 und das Bodenwasser der Station 7 0·31 Theile Brom.

Schwefelsäure und Chlor.

Wegen der raschen Ausführbarkeit der maassanalytischen Bestimmung von Schwefelsäure und Chlor wurde eine grosse Zahl von Wasserproben auf ihren Gehalt an diesen beiden Salzbestandtheilen untersucht.

Beim gewöhnlichen Meerwasser, als welches trotz etwas grösserer specifischer Gewichte auch die Wassermassen des Mittelländischen und Rothen Meeres betrachtet werden können, schwankt der Schwefelsäuregehalt nur unbedeutend um den Werth 3 *g* SO_4 in 1000 *g* Wasser. Als normaler Gehalt gelten 2·9—3·1 *g* SO_4.

In der Hochsee des Rothen Meeres wurden 2 Wasserproben von der Oberfläche, 8 Wasserproben aus Zwischentiefen, 14 knapp über dem Grunde geschöpfte Bodenwässer und

21 Schlammwasser-Proben geprüft. Fast alle ergaben obigen normalen Gehalt. Nur im Bodenwasser der Station 128 und in den Schlammwässern der Stationen 125 und 128 wurde etwas mehr, nämlich je 3·13 *g* und in den Schlammwässern der Stationen 46 und 57 etwas weniger, nämlich 2·82 und 2·77 *g* SO_4 in 1000 *g* gefunden. Die unbedeutende Vergrösserung des Schwefelsäuregehaltes könnte durch im Grundschlamm sich abspielende Diffusionsvorgänge, die unbedeutende Verringerung durch Abscheidung basischer Sulfate von Thonerde und Eisenoxyd im Grundschlamm bedingt sein.

Auf eine Aufspeicherung von Schwefel in Organismen kann die auch nur kleine Verringerung des Schwefelsäuregehaltes zurückgeführt werden, welche sich im Gebiete der Korallenriffe vor Mersa Halaïb herausstellte. Von sieben Stellen wies daselbst nur eine einen normalen Gehalt auf, nämlich 2·92 *g* SO_4 in 1000 *g* Wasser. In einem anderen Falle betrug der Gehalt 2·87, in vier Fällen 2·77 und in einem Falle 2·72 *g* SO_4.

Im Golfe von Akaba wurden zwei Wasserproben aus 100 *m*, fünf knapp über dem Grunde geschöpfte und zehn Schlammwasserproben untersucht. Es hat sich immer ein normaler Gehalt, nur schwankend zwischen 2·92 und 3·08 *g* SO_4, ergeben.

Im Golfe von Suez gelangten zwei Oberflächenwässer, ein 20 *m*-Wasser, drei Bodenwässer und vier Schlammwässer zur Untersuchung. Hier, wo der Salzgehalt ein wenig grösser ist, schwankte der Schwefelsäuregehalt zwischen den Werthen 2·97 und 3·13.

Auf der Strecke des Suezcanales stammten acht Proben von der Wasseroberfläche, drei aus 5 *m* Tiefe und waren drei knapp über 7 bis 10 *m* tiefem Grunde geschöpft worden. Entsprechend dem wechselnden Salzgehalt, welcher im Hafen von Port Said (Station 1) durch Beimischung von Nilwasser stark verringert, sonst in sehr verschiedenem Maasse erhöht ist, schwankte auch der Schwefelsäuregehalt sehr bedeutend. Unter Station 1 nahm der Gehalt von der Oberfläche bis zum Grunde stark zu, ohne den für gewöhnliches Meerwasser charakteristischen zu erreichen. Das Oberflächenwasser enthielt

nämlich in 1000 *g* 1·97 *g*, das 5 *m*-Wasser 2·30 *g* und das Boden- (9 *m*-) Wasser 2·78 *g* SO_4. Im Oberflächenwasser der südlich vom Mensaleh-See gelegenen Station 4 waren schon 3·71 *g*, also mehr als in gewöhnlichem Meerwasser vorhanden. Im kleinen Timsah-See, in welchen durch den Süsswassercanal etwas Nilwasser gelangt, drückte sich die Zunahme des Salzgehaltes von der Oberfläche bis zum Grunde darin aus, dass das Oberflächenwasser 3·83, das 5 *m*-Wasser 4·21 und das Boden- (7 *m*-) Wasser 4·26 *g* SO_4 aufwies. Im nördlichen breiten Theil der Wasseransammlung auf dem Gebiete der ehemaligen Bitterseen wurden noch etwas höhere und weniger schwankende Werthe erhalten. Die Untersuchung des Oberflächenwassers ergab 4·32, die des 5 *m*-Wassers 4·26 und die des Boden- (10 *m*-) Wassers 4·47 *g* SO_4. In dem südlichen, schmäleren Theil dieser Wasseransammlung war der Salzgehalt und damit der Schwefelsäuregehalt des Oberflächenwassers wegen Einfliessen von neuem Wasser aus dem Rothen Meere wieder geringer. Auf Station 8 wurden nämlich 4·11 und auf Station 9 3·76 *g* SO_4 gefunden. In der südlichsten, ausgebaggerten Canalstrecke, bereits nahe bei Suez, war das Oberflächenwasser der Station 10 nur wenig reicher an Salz als gewöhnliches Meerwasser; es wies 3·28 *g* SO_4 in 1000 *g* auf. —

Um zu erfahren, ob durch, im Schlamm des Meeresgrundes vor sich gehende Diffusionserscheinungen das Verhältniss zwischen Chlor und Schwefelsäure auch nur annähernd eine so bedeutende Änderung erfahren hat, wie es sich im östlichen Mittelmeere in den einzelne Gebiete und Stellen des Grundschlammes membranartig bedeckenden, einige Millimeter bis Centimeter dicken Steinkrusten herausgestellt hat,[1] wurde in allen Wasserproben nicht nur die Schwefelsäure, sondern auch das Chlor bestimmt.

Im gewöhnlichen Meerwasser kommen auf 100 Theile Chlor ungefähr 14 Theile SO_4.

In der wässerigen Flüssigkeit eines aus dem Ägäischen Meere stammenden Steinkrustenstückes hatte auf dem

[1] Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer, IV. Abhandlung (Schlussbericht) 1894.

Meeresgrunde eine derartige Anhäufung von wasserlöslichen schwefelsauren Salzen stattgefunden, dass auf 100 Theile Chlor etwas mehr als 33 Theile SO_4 vorhanden waren.

Ebensowenig als im Mittelmeer und im Marmara-Meer zeigte im Rothen Meer das den Grundschlamm selbst durchsetzende Wasser eine nennenswerthe Änderung des Verhältnisses zwischen Chlor und Schwefelsäure. In der dem Lothe zugänglichen obersten Schicht des Grundschlammes wird durch die capillare Weiterbewegung des Wassers in den tieferen Schichten des Schlammes und in den angrenzenden Festlandsmassen eine so rasche Erneuerung des Wassers bewirkt, dass es in Bezug auf die Salzbestandtheile den Charakter des gewöhnlichen Meerwassers nicht oder fast nicht verliert.

In den Schlammwässern, welche von 34, sich auf die Hochsee und die beiden Golfe von Suez und Akaba vertheilenden Stellen herrührten, kamen auf 100 Theile Chlor 11·7—14·3 Theile SO_4. In den 23 knapp über dem Grunde geschöpften Wasserproben schwankte die Anzahl der SO_4-Theile zwischen 12·5 und 14·1. Bei den 15 der Meeresoberfläche oder den oberen Meeresschichten entnommenen Wasserproben bewegen sich die gefundenen Verhältnisszahlen zwischen 12·61 und 14·32, bei den sieben Wasserproben aus dem Gebiet der Korallenriffe von Mersa Halaïb, wo sich eine kleine Verringerung des Schwefelsäuregehaltes ergeben hat, zwischen 12·03 und 12·89, endlich bei den 14 Wasserproben der Suezcanalstrecke zwischen 12·61 und 14·11.

Weitere Bestandtheile der Wasserproben.

Weisen schon die zahlreichen an Bord zur Orientirung ausgeführten maassanalytischen Bestimmungen von Schwefelsäure und Chlor auf die in allen Theilen des Rothen Meeres und auch der Suezcanal-Strecke, wegen des steten durch Strömungen veranlassten Wasseraustausches mit dem Ocean vorhandene, vollkommene oder fast vollkommene Constanz der Zusammensetzung des gelösten »Salzes« hin, so ergibt sich diese Constanz noch deutlicher aus einer Reihe gewichtsanalytischer Bestimmungen, welche in Wien vorgenommen wurden.

Die erhaltenen Werthe seien in der Art in Beziehung zum specifischen Gewicht der einzelnen Wasserproben gebracht, oder, besser gesagt, behufs Vergleichung von diesem specifischen Gewicht unabhängig gemacht, dass aus letzterem mittelst des für Meerwasser üblichen Coëfficienten der Salzgehalt berechnet und dann als Theile von diesem die einzelnen Beträge angegeben werden.

Um Procente Salzgehalt zu bekommen, wurde das auf 17·5° C. reducirte specifische Gewicht um 1 verringert und mit dem Coëfficienten 131 multiplicirt.

Nach Dittmar's Analysen der »Challenger« Proben kommen auf 100 Theile des so berechneten Salzes im Oceanwasser: 55·29 Theile Cl, 7·69 Theile SO_4, 0·21 Theile CO_3, 0·19 Theile Br, 30·59 Theile Na, 3·72 Theile Mg, 1·20 Theile Ca und 1·11 Theile K. 100 Theile Meeressalz liefern beim Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen 119·49 Theile Sulfatrückstand.

Für zehn Wasserproben aus dem Rothen Meere wurde, um zu erfahren, ob die gelösten Salze in demselben Mengenverhältniss zu einander stehen wie im Oceanwasser und im Mittelmeer, die möglichst genaue Bestimmung des Sulfatrückstandes, des Calcium und des Kalium gewählt. Es waren dies: das Oberflächenwasser der unmittelbar vor den Korallenriffen bei Dschidda an der arabischen Küste gelegenen Station 40, dann das Loth-(Schlamm-)Wasser der vor dem gegenüberliegenden afrikanischen Ufer befindlichen Station 44, dann die knapp über 40 und $3^1/_2$ *m* tiefem Grunde innerhalb des Korallenstreifens vor Mersa Halaïb auf den Schöpfstellen γ und η genommenen Proben, dann das in der Hochseeerweiterung auf Station 85 knapp über 2160 *m* tiefem Grunde geschöpfte Wasser, dann das 400 *m*-Wasser der im nordöstlichen Theil der Hochsee gelegenen Station 151, dann das Schlammwasser der im nördlichsten Theil des Golfes von Suez gelegenen Station 178, dann das 20 *m*-Wasser der näher der Mitte der Golflänge gelegenen Station 179, dann das Schlammwasser der im südlichen Theil des Golfes von Akaba gelegenen Station 209 und endlich das im nördlichsten Theil dieses Golfes auf Station 236 knapp über 874 *m* tiefem Grunde geschöpfte Wasser.

Für diese Wasserproben schwankt die Zahl, welche angibt, wie viele Theile Calcium in 100 Theilen des aus den specifischen Gewichten berechneten Gesammtsalzes enthalten sind, zwischen den Werthen 1·17 und 1·18, diejenige, welche die Theile Kalium angibt, zwischen den Werthen 1·02 und 1·28, und diejenige, welche angibt, wie viele Theile Sulfatrückstand von 100 Theilen Gesammtsalz geliefert werden, zwischen den Werthen 118·96 und 119·76.

Der Reichthum des Rothen Meeres an Korallen und Muschelthieren kann also den Kalkgehalt seines Wassers nur ganz unbedeutend verringern. Im Übrigen haben sich ebenso oder fast ebenso unbedeutende Schwankungen der einzelnen Werthe im östlichen Mittelmeer bei Bestimmung der Fehlergrenzen durch wiederholtes Analysiren der gleichen Wasserproben und bei der Analyse von Wasserproben, welche in wenigen Metern Entfernung von einander geschöpft worden waren, gezeigt. Sie fallen demnach innerhalb der Fehlergrenzen oder bewegen sich wenig ausserhalb derselben.

Von der Strecke des Suezcanales wurden vier Wasserproben gewichtsanalytisch auf den Salzgehalt und auf die Zusammensetzung des Salzes untersucht, und zwar wurden zur Beurtheilung der Constanz der Zusammensetzung auch Natrium und Magnesium herangezogen.

Die Proben waren: Das Oberflächenwasser der in der nördlichen ausgebaggerten Canalstrecke gelegenen Station 4, das im Timsahsee knapp über 7 Meter tiefem Grunde geschöpfte Wasser, das in der Wasseransammlung auf dem Gebiete der ehemaligen Bitterseen auf Station 7 knapp über 10 *m* tiefem Grunde geschöpfte Wasser und das ebenda, jedoch im südlichen Theil auf Station 9 geschöpfte Oberflächenwasser.

In den drei zuerst genannten Proben war der Calciumgehalt im Verhältniss zum Salzgehalt etwas grösser als im gewöhnlichen Meerwasser, anscheinend desshalb, weil die betreffenden Wassermassen Gelegenheit gehabt haben, auf dem Grunde einzelner Theile der Canalstrecke Gyps aufzulösen. In der Umgebung von Ismailia waren vor dem Jahre 1869 bei der Herstellung des Canalbettes grosse Blöcke von krystallisirtem Gyps aus dem Wüstenboden ausgehoben und Gyps-

lagen blossgelegt worden. Bei der auf Station 7 in der Wasseransammlung auf dem Gebiete der ehemaligen Bitterseen vorgenommenen Lothung konnten Stückchen von Gypskrystallen heraufgefördert werden.

Wie gering die so veranlasste Zunahme des Calciumgehaltes ist, und dass im Übrigen die Zusammensetzung des im Wasser des Suezcanales gelösten Salzes mit der des gewöhnlichen Meersalzes übereinstimmt, ergibt sich daraus, dass, bezogen auf 100 Theile des aus den specifischen Gewichten berechneten Gesammtsalzes 30·32—30·68 Theile Natrium, 3·60—3·81 Theile Magnesium, 1·19—1·26 Theile Calcium, 1·04—1·11 Theile Kalium und 119·06—119·32 Theile Sulfatrückstand kamen.

Was das Mengenverhältniss des über alle Meere sich so constant erhaltenden Salzgemisches zu Wasser (H_2O) betrifft, so sei daran erinnert,[1] dass der Salzgehalt im Ocean 3·5—3·7% beträgt, in den Polarmeeren bis 3·2 und an der Oberfläche noch mehr sich verringernd. Im Mittelmeerwasser sind 3·8—3·9, im Wasser des Rothen Meeres 3·9—4·1% Salz. In der Wasserausfüllung des Gebietes der ehemaligen Bitterseen steigt der Salzgehalt bis 5·8%.

Wie weit in Bezug auf den Hauptbestandtheil des Salzgemisches diese Salzgehalte von der Sättigung, von der Möglichkeit, dass am Grunde der Wasseransammlungen Salzabscheidung stattfindet, entfernt sind, ergibt sich daraus, dass eine gesättigte Chlornatriumlösung 26% Salz enthält.

Untersuchung der Grundproben.

Die Sauerstoffmengen, welche von den einzelnen, mit destillirtem Wasser gewaschenen, vorher eventuell gepulverten Grundproben vermöge ihres Gehaltes an organischen Substanzen und an Eisenoxydulverbindungen aus einer kochenden alkalischen Lösung von übermangansaurem Kalium aufgenommen wurden, bewegten sich innerhalb derselben Grenzen, wie bei den Grundproben des östlichen Mittelmeeres.

[1] Allgemeine Erdkunde. I. Theil, von J. Hann, S. 237 (1896).

Im östlichen Mittelmeere hatten sich die grössten Werthe bei Grundproben vom unterseeischen Abfall der syrischen Küste ergeben, wo von der Nordküste Afrikas her durch Strömungen fortgetragene organische Schwimmkörperchen beim Umbiegen dieser Strömungen gegen Norden abgelagert werden; im Rothen Meere zeigten sich die grössten Werthe im Golfe von Suez, welcher wegen seiner geringen Tiefe zu reichlicher Entwicklung des Pflanzen- und Thierlebens, sowie zur baldigen Ablagerung von schwimmenden, abgestorbenen Organismen besonders geeignet ist.

Die beiden Maximalwerthe betrugen 0·8 *g* Sauerstoff auf 100 *g* der lufttrockenen Grundproben, des gelblich-grauen Schlammes der Station 12 und des grauen Schlammes der Station 145. Einen wenig kleineren Werth ergab die dritte aus dem Golfe von Suez stammende Grundprobe, der hellgraue Schlamm der Station 179, welcher 0·72% Sauerstoff aufnahm.

Die in der Hochsee und im Golfe von Akaba gefundenen Beträge sind bedeutend geringer.

Was die Hochsee betrifft, so schwankten die Werthe zwischen 0·08 und 0·4%, wobei im Mittel 0·25% aufgenommen wurden.

Grösser als dieser Mittelwerth war der Betrag der Sauerstoffaufnahme in folgenden Fällen, welche in der Reihenfolge des abnehmenden Sauerstoffverbrauches angeführt sind. Am meisten Sauerstoff nahm von Hochsee-Grundproben der hellgelbliche Schlamm der Station 27, südlich von Koseïr auf, wo der unterseeische Abhang der afrikanischen Küste etwas vorspringt, sich der Strömung, welche von der Mündung des Golfes von Suez gegen Süden gerichtet ist, entgegenstellt, so dass mitgeführte organische Schwimmkörperchen zur Ablagerung gelangen können. Fast ebensoviel Sauerstoff vermochten die Proben lehmartigen Schlammes von den Stationen 42 und 46 aufzunehmen, beide an der Südgrenze der Meereserweiterung zwischen Ras Benas und Dschidda. Dann folgt der röthlich-gelbliche Schlamm von Station 153, d. h. von dem Abhang der Hochsee und Golf von Akaba trennenden unterseeischen Bodenschwellung, hierauf der lehmartige Schlamm der Station 33, welche mehr in der Mitte der Meereserweiterung zwi-

schen Ras Benas und Dschidda gelegen ist, endlich der lehmartige Schlamm der Station 101 an der Nordgrenze dieser Meereserweiterung.

Genau der Mittelwerth wurde bei der Untersuchung des lehmartigen Schlammes der Station 155 vor der Ostküste des nördlichen Hochseetheiles erhalten. Weniger Sauerstoff als dem Mittelwerth entspricht, wurde aufgenommen von folgenden Grundproben: von einem leicht zerreiblichen Stückchen, von einem rothbraunen Gesteinstücke und von einem hellbraunen Steinkrustenstücke der Station 86 im Gebiet der grössten Tiefen, vom dunkelrothbraunen Schlamm der benachbarten Station 85, von grauen Steinkrustenstückchen der Stationen 33 und 86 und von hellbraunen Steinkrustenstücken der Station 86, welch' letztere das Minimum verbrauchten. Es sind diese Ergebnisse in Übereinstimmung mit denen der Wasseruntersuchung. Insbesondere bei dem Gebiete der grössten Tiefen hat es sich ja gezeigt, dass durch die Wasserströmungen die organischen Schwimmkörperchen über den Meeresgrund hinweggeführt werden können.

Im Golfe von Akaba schwankte die aus übermangansaurem Kalium aufnehmbare Sauerstoffmenge zwischen 0·08 und 0·468%. Das Maximum ergab sich im bräunlichen Schlamm der Station 236, welche im nördlichen seichteren Theil des Golfes liegt. Von den einander gegenüber liegenden Stationen 219 und 216 lieferte die erstere, gegen welche die Strömung aus dem nördlichen Golftheil gerichtet ist, einen Schlamm, der 0·32% Sauerstoff aufnahm, die letztere, zu welcher die Strömung aus dem südlichen, zumeist mehr als 1000 *m* tiefen Golftheil führt, einen Schlamm, der das Minimum an Sauerstoff verbrauchte. Der röthlich-bräunliche, aus 1077 *m* Tiefe stammende Schlamm der am Südende des Golfes gelegenen Station 207 verbrauchte wenig mehr Sauerstoff, nämlich 0·10%.—

Auch die immer nur ganz kleinen Ammoniakmengen, welche in den mit destillirtem Wasser gewaschenen Grundproben fertig, d. h. in einer durch Kochen mit Wasser und Magnesia austreibbaren Form vorhanden waren, bewegten sich ungefähr innerhalb derselben Grenzen wie im östlichen Mittelmeer.

Im Golf von Suez zeigten alle drei untersuchten Stellen einen relativ grossen Gehalt daran, nämlich 0·0021—0·0033 *g* NH_3 auf 100 *g* lufttrockener Grundprobe. In der Hochsee ergaben von 14 Stellen nur 4 einen derart hohen Ammoniakgehalt, und zwar unter den Stationen 27 und 101 ein lehmartiger Schlamm und unter Station 86 sowohl das harte rothbraune Gestein als auch das leicht zerreibliche. In den übrigen Grundproben der Hochsee sank der Ammoniakgehalt von 0·0016% bis zu dem in den Steinkrustenstücken der Station 33 beobachteten Minimum von 0·0007%. Im Golfe von Akaba fand sich das Maximum von 0·0039% im Schlamm der Station 236. Die Schlammproben der Stationen 216 und 219, welche in Bezug auf ihren Gehalt an organischen Substanzen sehr verschieden waren, enthielten nahezu dieselben Ammoniakmengen, nämlich 0·0025 und 0·0026%. Der Schlamm der Station 207 gab beim Kochen mit Wasser und Magnesia 0·0019% Ammoniak. Je näher der Hochsee, um so geringer also der Ammoniakgehalt.

Was die Menge des bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium entstehenden Ammoniaks betrifft, so wurden nur im Golfe von Suez höhere Werthe als im östlichen Mittelmeer erhalten.

Die im Golfe von Suez bei den Schlammproben der Stationen 12, 145 und 179 gewonnenen Zahlen liegen zwischen 0·040 und 0·046%, wobei zu bemerken, dass das Maximum auf der in einer Verengung des Golfes gelegenen Station 145 angetroffen wurde.

In der Hochsee schwankten die Werthe viel mehr, und zwar zwischen 0·0026 und 0·0195%. Bei sämmtlichen gesteinsartigen Grundproben waren die durch künstliche Oxydationen gewonnenen Ammoniakmengen geringer als der 0·0086% betragende Mittelwerth. Die in ihrem Innern vorhanden gewesenen organischen Substanzen sind eben schon auf dem Meeresgrunde der Oxydation verfallen, worauf je nach Consistenz und Wasserdurchlässigkeit der Gesteinsarten mehr oder weniger vom entstandenen Ammoniak in lose gebundener Form zurückgehalten worden. Von den Schlammproben gab nur die in der Hochseeverengung vor Ras Benas auf Station

101 mit dem Lothe aus 1200 *m* Tiefe erhaltene bei der Oxydation eine, allerdings nur unbedeutend geringere Ammoniakmenge, als dem Mittelwerthe entspricht. Während in dem seichten und kleinen Golf von Suez die Strömungsgeschwindigkeit in den Verengungen geringer zu sein scheint, insoferne sie die fortwährende Ablagerung organischer Körperchen gestattet, ist in der Verengung der Hochsee das Wasser in besonders rascher Bewegung begriffen, so dass die Ablagerung suspendirter Körperchen erschwert wird, und das, was sich doch abgelagert hat, dort eine weitgehende Oxydation erfährt.

Im Golfe von Akaba schwankten die bei der künstlichen Oxydation entstehenden Ammoniakmengen zwischen 0·0094 und 0·0175%. Ersteren Werth zeigte der Schlamm, welcher am Südende des Golfes auf Station 207 aus 1077 *m* emporgeholt worden, letzteren der Schlamm der nahe dem Nordende des Golfes gelegenen Station 236. Von den beiden einander gegenüber liegenden Stationen 216 und 219 gab die vor der arabischen Küste, wo Gebirgsmassen bis an das Ufer heranreichen und weniger aufsaugend auf das Wasser im angrenzenden Grundschlamm wirken, einen etwas höheren Werth, nämlich 0·0113 gegen 0·0103%. Wegen des geringeren Durchsickerns von Meerwasser konnte eben die Oxydation an Ort und Stelle weniger weit vorschreiten. Hier stehen die Mengen des durch künstliche Oxydation abspaltbaren Ammoniaks in umgekehrtem, bei den aus den beiden Golfenden stammenden Schlammproben dagegen in geradem Verhältniss zu den Mengen abgelagerter organischer Substanzen, beurtheilt nach der Aufnahmsfähigkeit für Sauerstoff.

Was das Mengenverhältniss zwischen den beiden Ammoniakarten anbelangt, so ergaben die vier verschiedenen Gesteinsarten, welche auf Station 86 mit dem Schleppnetz heraufgefördert und analysirt worden sind, bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium nur das Doppelte von jenem Ammoniak, welches beim blossen Kochen mit Wasser und Magnesia überdestillirte. Die auf den Stationen 33 und 88 erhaltenen Stückchen von Steinkrustenplatten, welch' letztere im Rothen Meer nie eine grosse Ausdehnung besitzen, lieferten das Vierfache. Von anderen Grundproben der Hochsee gab

der Schlamm der in der Meeresverengung vor Ras Benas gelegenen Station 101 nur das Dreifache. Die Schlammproben der an der Südgrenze der Meereserweiterung gelegenen Stationen 42 und 46, unter welchen Stationen der Meeresgrund sehr unregelmässig gestaltet ist und dadurch Gelegenheit zur andauernden Ablagerung frischer organischer Schwimmkörperchen bietet, lieferten das Zwölf- und Vierzehnfache, dagegen der Schlamm der mehr gegen die Mitte der Meereserweiterung und über allmälig ansteigendem Grunde gelegenen Station 33, sowie der Schlamm aus 2160 *m* der neben 86 gelegenen Station 85 nur das Neunfache. Im nördlichen Theil der Hochsee lieferte die Schlammprobe der Station 27 das Fünffache, die der Station 155 das Siebenfache, die der Station 153 das Neunfache.

Im Golfe von Akaba gaben die Schlammproben 4—5-, im Golfe von Suez hingegen 12—22mal so viel Ammoniak bei Oxydation als bei der Destillation mit Wasser und Magnesia.

Um beurtheilen zu können, inwieferne das bei Oxydation entstehende Ammoniak im Grundschlamm oder in daran anschliessenden Festlandsmassen, in welche es auf dem Wege capillaren Vordringens von Meerwasser gelangen kann, entweder unmittelbar Fällungen bewirken könnte oder, nachdem es vorher als Ammoniumsalz bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff lösend auf Eisen- und Manganoxydul gewirkt hat, ist es lehrreich zu sehen, dass die verschiedenen Grundproben zur Bildung einer bestimmten Ammoniakmenge sehr verschiedene Sauerstoffmengen beanspruchen. In den Steinen, die ein Product derartiger Fällungen darstellen, sind die geringen darin enthaltenen Mengen organischer Substanzen nicht im Stande, bei Oxydation viel Ammoniak zu bilden.

Von den vier Gesteinsarten, welche das Schleppnetz auf Station 86 aus 2190 *m* Tiefe emporgeholt hatte, sind 17—25 Moleküle Sauerstoff aufgenommen worden, bevor sich ein Molekül Ammoniak abgespalten hat. Der auf der Nachbarstation 85 erhaltene Schlamm lieferte dagegen sehr leicht Ammoniak. Um ein Molekül davon zu bekommen, brauchten nur 9 Moleküle Sauerstoff, das Minimum der Hochsee, zugeführt zu werden. Dies begünstigt die gerade in die-

sem Gebiete der grössten Tiefen am deutlichsten ausgeprägte Anhäufung von Eisen und Mangan in der Decke des Grundschlammes, wo die ammoniakalische Lösung ihrer Oxydulverbindungen mit Theilen des sauerstoffreichen freibeweglichen Meerwassers zusammentreffen kann.

Ein gleicher Unterschied zwischen Stein und Schlamm zeigte sich auf Station 33. Von ersterem wurden 32, von letzterem nur 14 Moleküle Sauerstoff aufgenommen, wenn bei der Oxydation der organischen Substanzen ein Molekül Ammoniak entstand. Hier hat sich auf dem Meeresgrund, wie immer bei Steinkrusten, die oberste an das freibewegliche Meerwasser grenzende Fläche mit einem dünnen Belag von schwarzem Mangandioxyd überzogen.

Bei der Oxydation des Steinkrustenpulvers der Station 88 kamen 21 Moleküle Sauerstoff auf ein Molekül Ammoniak, während die unter den gleichfalls an der Südgrenze der Meereserweiterung gelegenen Stationen 42 und 46 angetroffenen Schlammmassen nur 10 und 13 Moleküle Sauerstoff zur Bildung von einem Molekül Ammoniak erforderten.

Doch wurden auch Schlammmassen gefunden, welche im Verhältniss zum Sauerstoffverbrauch nur wenig Ammoniak lieferten. So kamen auf der in der Meeresverengung vor Ras Benas gelegenen Station 101, sowie auch auf der vor der afrikanischen Küste südlich von Koseïr gelegenen Station 27 20 Moleküle Sauerstoff auf ein Molekül Ammoniak. Auf den im nordöstlichen Theil der Hochsee gelegenen Stationen 153 und 155 waren 14 und 16 Moleküle Sauerstoff erforderlich.

Noch grössere Differenzen als die zuletzt angeführten wiesen die Schlammproben aus dem Golfe von Akaba auf. Unter den Stationen 207 und 216, wo voraussichtlich weniger Meerwasser zum capillaren Eindringen in den Grundschlamm veranlasst wird, wären 6 und 4, unter den Stationen 219 und 236, wo anscheinend durch das rascher eindringende Meerwasser der stickstoffhältige Theil der organischen Substanzen bereits in reichlicherem Maasse oxydirt worden ist, wären 17 und 15 Moleküle Sauerstoff nothwendig, um bei fortschreitender Oxydation ein Molekül Ammoniak zu liefern.

Der Schlamm aus dem Golf von Suez nahm bei der Bildung von einem Molekül Ammoniak 9 bis 11 Moleküle Sauerstoff auf, wäre also darnach ebenso oder fast ebenso befähigt, Fällungen zu bewirken und besonders zur Anhäufung von Eisen und Mangan beizutragen, wie der Schlamm unter Station 85, wo unmittelbar daneben wirklich eisen- und manganreiche Steinplatten angetroffen worden sind. Ein Unterschied besteht jedoch darin, dass im Golf von Suez und in geringerem Maasse auch im Golfe von Akaba und in Theilen der Hochsee wegen der Nähe wasseraufsaugender Festlandsmassen das Meerwasser zu rasch in den Meeresgrund eindringen kann, als dass eine durch Auflösung von Theilen des Grundschlammes entstandene Lösung bis an die Oberfläche des Grundschlammes hinaufdiffundiren würde, wo dann das frei bewegliche Meerwasser Fällungen veranlassen könnte. Thatsächlich wurden im Golfe von Suez nirgends, im Golfe von Akaba nur unter Station 207, am Südende des Golfes, den Grundschlamm bedeckende Steinkrusten gefunden. —

Den mit destillirtem Wasser gewaschenen, vorher eventuell gepulverten Grundproben hafteten sehr verschiedene Mengen von Wasser an. Der durch die Wasserabgabe beim Liegen über Chlorcalcium veranlasste Gewichtsverlust betrug, auf die lufttrockenen Rückstände berechnet, 33·90—130·12%.

Das Maximum wurde bei dem dunkelrothbraunen Schlamm der Station 85 erhalten. Diese Fähigkeit des Schlammes, mehr als sein eigenes Gewicht an Wasser zurückzuhalten, wird auf dem 2160 *m* tiefen Meeresgrund Wechselwirkungen zwischen den festen Schlammtheilchen und dem Meerwasser, z. B. theilweise Lösungen und spätere Wiederabscheidungen gefördert haben.

Ebenfalls mehr als zur Hälfte aus Wasser bestanden die Schlammproben des Golfes von Suez und diejenige der Station 42. Es waren also auch hier auf dem Meeresgrunde Schlammmassen, deren Reichthum an Meerwasser den Eintritt chemischer, von Lösung oder Fällung begleiteter oder sie zur Folge habender Reactionen erleichtert. Es zeigten sich jedoch hier auf benachbartem Festland auffallendere Ergebnisse sol-

cher Reactionen, nämlich Gyps-, Braunstein- und Eisenoxydvorkommen als auf dem Meeresgrund.

Es waren übrigens auch alle anderen Schlammproben stark von Meerwasser durchtränkt. Das beim Waschen, Filtriren und Ablaufenlassen zurückgehaltene Wasser betrug 90—100% der lufttrockenen Proben für die gegen die Mitte, beziehungsweise an der Südgrenze der Hochseeerweiterung gelegenen Stationen 33 und 46, sowie für die Stationen des Golfes von Akaba 219 und 236, 80—90% für die in der Hochseeverengung gelegene Station 101, für die dem nordöstlichen Theil der Hochsee angehörenden Stationen 153 und 155, sowie für die Stationen des Golfes von Akaba 207 und 216. Von den untersuchten Schlammproben war am wenigsten von Wasser durchtränkt die der Station 27 vom Küstenabfall südlich von Koseïr. Diese konnte blos 73·8% zurückhalten.

Von den gesteinsartigen Grundproben war die am leichtesten zerreibliche. nämlich das innen fast weisse, aussen graue Stückchen von Station 86 am meisten befähigt, Wasser, und zwar 64·5% der lufttrockenen Substanz zurückzuhalten. Alle compacten, einen ausgesprochenen Gesteins- oder erzähnlichen Charakter tragenden Proben konnten, mit Wasser verrieben und auf ein Filter gebracht, nur 34—50% Wasser festhalten. In nicht gepulvertem Zustande ist die anhaftende Wassermenge noch viel geringer. Mit wenig Meerwasser in Berührung, sind also Gesteinsmassen auf dem Meeresgrunde in viel geringerem Grade der Gefahr einer theilweisen Lösung ausgesetzt. Der Umstand, dass sie den Grundschlamm membranartig bedecken, kann vielmehr Diffusionsvorgänge und damit die Bildung von Niederschlägen in und auf den Platten veranlassen, so dass die Platten dichter und mächtiger werden müssen.[1]

An Theilen der lufttrockenen Grundproben wurde die Menge des erst beim Erhitzen auf 100° weggehenden Wassers festgestellt. Von den Pulvern der sechs gesteinsartigen Proben erlitten die von drei Steinkrustenstücken keinen oder so gut wie keinen Gewichtsverlust. Bei zweien, nämlich bei

[1] Siehe III. Abhandlung über das östliche Mittelmeer (1893).

einem Krustenstein und bei dem leicht zerreiblichen, innen fast weissen Stückchen der Station 86 trat die geringe Gewichtsabnahme von 1·37 und 2·15% ein. Die an Eisenoxyd ungemein reichen, rothbraunen, platten Gesteinsstücke der Station 86 enthielten, nachdem sie unter Wasser zerrieben, auf's Filter gebracht und bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium getrocknet worden, noch 7·03% Wasser, welche erst bei 100° entwichen.

Von den sieben Schlammproben enthielt am meisten erst bei 100° weggehendes Wasser, nämlich 6·25%, die der Station 12. Bei der Schlammprobe der anderen Station des Golfes von Suez 145 waren es nur 2·04%. Fast eben solche Mengen, nämlich 1·81%, ergaben sich bei dem dunkelrothbraunen Schlamm der Station 85. Von den übrigen Schlammproben enthielten drei 1·07—1·28% erst bei 100° weggehendes Wasser; eine erlitt, nachdem sie lufttrocken geworden, beim Erhitzen auf 100° keinen Gewichtsverlust. —

Sehr verschieden war in den einzelnen Grundproben der Gehalt an durch kochende Salzsäure nicht zerlegbaren Silicaten. Von den darauf untersuchten Grundproben enthielten am meisten die beiden Schlammproben aus dem Golfe von Suez, indem 22·12 und 16·01% von ihnen in Salzsäure und kochender Sodalösung unlöslich waren. Entweder haben sich auf dem Meeresgrunde grössere Mengen von gegen Säuren beständigen Silicaten gebildet, oder es waren solche schon vorhanden gewesen und durch die Entfernung in Meerwasser leichter löslicher Theile zur Anhäufung gebracht worden, oder es haben Wüstenwinde Staub von den allerdings ziemlich weit entfernten Urgebirgsbildungen in den Golf hineingetragen.

Etwas weniger in Salzsäure und Sodalösung Unlösliches, nämlich 14%, gab die Schlammprobe der vor der afrikanischen Küste südlich von Koseïr gelegenen Station 27. 12·09% fanden sich im dunkelrothbraunen Schlamm der Station 85, 11·55% im Schlamm der Station des Golfes von Akaba 207, 8·25% im Schlamm der fast in der Mitte der Hochseeerweiterung gelegenen Station 33, endlich 6·91% im Schlamm der dem nördlichen Theil der Hochsee angehörigen Station 155.

Von den gesteinsartigen Grundproben waren geringere Mengen in Salzsäure und in Sodalösung unlöslich. 6·25% ergaben sich in den platten rothbraunen Gesteinsstücken der Station 86, 4·30% in dem leicht zerreiblichen, innen fast weissen Stückchen derselben Station, 3·59% in den Steinkrustenstücken der Station 88, 2·67% in den hellbraunen Steinkrustenstücken der Station 86, 2% in den Steinkrustenstücken der Station 33, endlich 1% in dem aussen dunkelgrauen, innen braunen Steinstückchen der Station 86. —

Je kleiner in diesen 13 Grundproben der in Salzsäure und Sodalösung unlösliche Theil war, um so grösser war der Gehalt an Carbonaten. Bei den beiden an Eisenoxyd, beziehungsweise an Eisenoxydulsilicat reichsten Grundproben, nämlich bei den rothbraunen platten Gesteinsstücken und bei dem leicht zerreiblichen, innen fast weissen, aussen eine blaugraue Zone aufweisenden Stückchen der Station 86 war dies auch, aber nur in geringem Maasse, der Fall. Bei ihnen betrug das in Salzsäure und Sodalösung Unlösliche nur 6·25% und die Menge der nach dem Salzsäureverbrauch geschätzten Kohlensäure auch nur 11·20, beziehungsweise 14·86%.

Im Ganzen wurde der Kohlensäuregehalt von 21 Grundproben festgestellt. Er schwankte zwischen 11·20 und 44·16%.

Das Maximum zeigte sich in dem braunen, aussen dunkelgrauen Steinstückchen der Station 86. Mehr als 40% Kohlensäure wiesen noch auf: die vierte Grundprobe vom Schleppnetzzug auf Station 86, d. h. die hellbraunen Steinkrustenstücke von dort, und die Steinkrustenstücke der Station 33. Mehr als 30% ergaben, nach abnehmendem Kohlensäuregehalt geordnet: die Steinkrustenstücke der Station 88, der lehmartige Schlamm der Station 33, der dunkelrothbraune der Station 85, sowie die lehmartigen Schlammproben der Stationen 101, 153, 27, 155 und 207. Noch weniger Kohlensäure, aber immerhin mehr als 20% enthielten, ebenso geordnet: die lehmartigen Schlammproben der Stationen 46, 42, 219, sowie die Schlammproben der drei im Golfe von Suez gelegenen Stationen 179, 12 und 145. Weniger als 20% Kohlensäure enthielten die beiden schon oben erwähnten, eine Ausnahmsstellung einnehmenden,

mehr erz- als gesteinsartigen Grundproben der Station 86 und die Schlammproben der Stationen 216 und 236. —

Für 13 Grundproben wurden die Kalk-, Magnesia-, Thonerde-, Eisen- und Manganmengen bestimmt, welche beim Kochen mit Salzsäure in Lösung gegangen waren.

Was den Kalk betrifft, so war seine Menge fast immer der Kohlensäure entsprechend, nämlich etwas grösser als die Menge dieser. Der dunkelrothbraune Schlamm der Station 85 und noch mehr die rothbraunen platten Gesteinsstücke der Station 86 verbrauchten zwar bei der Austreibung der Kohlensäure auffallend grosse Mengen von Salzsäure, doch ist dies auf ihren bedeutenden Eisenoxydgehalt zurückzuführen.

Nur diese rothbraunen platten Gesteinsstücke und das leicht zerreibliche, an Kieselsäure reiche und eine Zone von kieselsaurem Eisenoxydul enthaltende Stückchen derselben Station 86 waren eigenartig zusammengesetzt. Sonst bestehen ebenso wie im östlichen Mittelmeer die den Schlamm stellenweise bedeckenden Steinkrusten und die durch theilweise Auflösung von solchen entstandenen losen Steinstücke im Wesentlichen aus kohlensaurem Kalk, der über 80% von ihnen ausmacht. Die feinsten, durch Schlämmen mit Wasser von kleinen Muscheln etc. getrennten Theile der schlammigen Grundproben enthalten immer weniger kohlensauren Kalk, als die den Meeresgrund membranartig bedeckenden, die Fällung von Mineralbestandtheilen, welche im Meerwasser und im Wasser des Grundschlammes gelöst sind, besonders begünstigenden Steinkrusten. Doch bestehen auch die feinsten Theile der Schlammproben zumeist mehr als zur Hälfte aus kohlensaurem Kalk. —

Die Steinkrusten enthielten mehr Magnesia in Form von Carbonat und von in Salzsäure löslichem Silicat als die Schlammproben. In ersteren waren es 2·82—4, in letzteren 0·33—2·14%. In den rothbraunen, platten Gesteinsstücken der Station 86 waren nur 0·84, dagegen in dem leicht zerreiblichen, innen weissen Stückchen derselben Station 3·87%. In letzterem Fall war die Magnesia zumeist als Silicat vorhanden. —

Die Steinkrusten sind im Allgemeinen ärmer an Thon als die feinsten, von den Muscheln getrennten Theile der schlamm-

artigen Grundproben. Von den vier zumeist aus kohlensaurem Kalk bestehenden Steinkrustenproben enthielten drei nur 0·63—0·90% in kochender starker Salzsäure lösliche Thonerde, eine, die der Station 88, unter entsprechender Verringerung der Menge des kohlensauren Kalkes, 2·16%. 9·06% hingegen waren in den rothbraunen platten Gesteinsstücken der Station 86, 8·82% in dem leicht zerreiblichen Stückchen derselben Station.

Auch bei den Schlammproben stand der Thongehalt zumeist im umgekehrten Verhältniss zum Gehalt an kohlensaurem Kalk. Die lehmartigen Schlammproben der Golfe von Suez und Akaba enthielten 3·33—5·07, die lehmartigen Schlammproben der Hochsee nur 1·78—2·97% in Salzsäure lösliches Al_2O_3. Der dunkelrothbraune Schlamm der Station 85 im kleinen Gebiet der mehr als 2000 *m* betragenden Tiefen zeichnete sich unter den Hochseeproben durch 3·92% aus. —

Eisen und Mangan, deren Oxydule in Lösungen von Ammoniumsalzen, welche im Meeresgrund vorkommen, löslich sind, treten in sehr wechselnden Mengen auf. Sowohl in Bezug auf diese Löslichkeit als auch in Bezug auf die Schnelligkeit der Wiederabscheidung in Form von Oxyd, beziehungsweise von Superoxyd verhalten sich Eisen und Mangan verschieden, weshalb wohl das Verhältniss zwischen ihnen ebenfalls starken Schwankungen unterworfen ist.

Die Menge des in Salzsäure löslichen Eisens betrug, durchaus als Oxyd berechnet, 0·36—20 64%.

In den hellfärbigen und grauen Schlammproben entsprach der Eisengehalt 0·36—1·69% Fe_2O_3, in dem dunkelrothbraunen Schlamm der Station 85 aus dem mehr als 2000 *m* tiefen Gebiet entsprach er 3·32%. In diesem, in der Mitte der Hochseebreite gelegenen Gebiet der grössten Tiefen dürfte das den Schlamm durchsetzende Wasser von Festlandsmassen in geringerem Grade capillar angesaugt werden als in den seichteren und den Küsten näheren Gebieten des Meeresgrundes. Die dadurch veranlasste, wenn auch noch so unbedeutende Anreicherung der Zersetzungsproducte organischer Substanzen, vor Allem der Kohlensäure und des Ammoniaks könnte zu besonders auffallenden

Lösungs- und Fällungserscheinungen führen. Wegen des Umstandes, dass hier die sich sonst über weite Strecken des Meeresgrundes capillar vorwärts bewegenden Wassermengen mehr oder weniger fehlen würden, könnten ferner auf einer kleinen Strecke, wie es die vom Schleppnetz auf dem Meeresgrunde zurückgelegte ist, sehr verschiedene Neubildungen oder Lösungsrückstände neben einander entstehen und erhalten bleiben. Der Eisengehalt des leicht zerreiblichen Stückes der Station 86 war gleich 8·39, der der platten, rothbraunen Gesteinsstücke gleich 20·64% Fe_2O_3. Die beiden gleichfalls zu Station 86 gehörenden Stücke von zumeist aus kohlensaurem Kalk bestehenden Steinkrusten zeigten im Eisengehalt einen erheblichen Unterschied, indem sie 0·69 und 1·51% Fe_2O_3 aufwiesen, während Stücke ebensolcher Steinkrusten von den Stationen 33 und 88 mit einander im Eisengehalt (1·1% Fe_2O_3) übereinstimmten.

Die Menge des in Salzsäure löslichen Mangans betrug, durchaus auf Manganoxydul berechnet, 0·004 bis 0·17%. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass in dem papierdünnen, grauen bis schwarzen, festhaftenden Belag, welchen die den Grundschlamm bedeckenden Steinkrustenplatten tragen und welcher bei Auflösung der Steinkrusten (auf dem Meeresgrunde) unter mannigfacher Formänderung erhalten bleibt, eine noch bedeutendere Anhäufung von Mangan, und zwar von braunsteinartigem Superoxyd vorhanden ist.

Bei den hellfarbigen und grauen Schlammproben schwankte der Mangangehalt zwischen 0·004 und 0·017% MnO. Der dunkelrothbraune Schlamm der Station 85 gab 0·082% MnO.

In den zumeist aus kohlensaurem Kalk bestehenden Krustensteinen der Stationen 33 und 88 betrug der Mangangehalt 0·008 und 0·005% MnO.

Die vier steinigen Proben vom Schleppnetzzug der Station 86 wiesen sehr verschiedene Mangangehalte auf. Die platten rothbraunen Gesteinsstücke ergaben 0·005, das leicht zerreibliche, innen fast weisse Stück 0·024, das hellbraune Krustensteinstück 0·067 und das dunkelgraue, durch die ganze Masse braune Gesteinsstück, vielleicht der Rest eines

auf dem Meeresgrunde der theilweisen Auflösung verfallenen Steinkrustenstückes, 0 17% MnO. —

Was die in den Grundproben in der Form von Silicaten vorhandenen Kalium- und Natriummengen anbelangt, so waren dieselben ebenso gering oder noch geringer als in den Grundproben des östlichen Mittelmeeres (und des Oceans). So wie zumeist auch dort, waren die Steinkrusten etwas ärmer daran als die Schlammproben.

Die beiden zumeist aus kohlensaurem Kalk bestehenden Steinkrustenstücke der Stationen 33 und 86 enthielten 0·14 und 0·24% K_2O und 0·14 und 0·16% Na_2O.

Bei den sechs darauf untersuchten Schlammproben, unter welchen sich auch der dunkelrothbraune Schlamm der Station 85 befand, schwankte der Kaliumgehalt zwischen 0·32 und 0·83% K_2O und der Natriumgehalt zwischen 0·23 und 0·83% Na_2O.

Ebenso wie bei den Schlamm- und Steinkrustenproben des östlichen Mittelmeeres war der Kaliumgehalt entweder ungefähr gleich dem Natriumgehalt oder grösser als dieser.[1] Das letztere war bei Steinkrustenstücken der Station 86 der Fall. Ganz nahe dabei zeigte der Schlamm gleichen Kalium- und Natriumgehalt. Von den sechs Schlammproben besassen zwei einen grösseren Kalium- als Natriumgehalt trotz dem im Meerwasser so bedeutenden Überwiegen der Natriumsalze über die Kaliumsalze, welche beide bei Neubildungen oder Umbildungen fester Grundtheilchen herangezogen werden können.

Unter Station 33 war der lehmartige Schlamm reicher an Kalium als an Natrium, die Steinkrustendecke hingegen enthielt gleich viel von beiden. Eine andere, relativ kalireiche Schlammprobe war die der Station 207 im Golfe von Akaba. Der Schlamm der Station 145 im Golfe von Suez enthielt dagegen ebenso wie die dunkelrothbraune Schlammprobe der Station 85 und wie die Schlammproben zweier anderer Hoch-

[1] Bimssteinstücke aus dem Ägäischen Meer enthielten ein wenig mehr Na_2O als K_2O, übrigens von beiden über 3%.

seestationen, 27 und 155, ungefähr gleich viel Kalium und Natrium. —

Wie schon erwähnt, findet sich auf der oberen Fläche der Steinkrusten relativ viel Mangan als dunkles braunsteinartiges Superoxyd, was gleichzeitig eine Ansammlung von Sauerstoff, der unter Umständen in Reaction treten kann, bedeutet. Es war von Interesse zu untersuchen, ob auf, beziehungsweise in dem Meeresgrunde als Stoffe, welche unter Umständen Sauerstoff, besonders den im braunsteinartigen Mangansuperoxyd lose gebundenen aufnehmen können, nicht blos Eisenoxydulverbindungen, sondern auch bestimmte organische Verbindungen in unlöslicher Form zur Abscheidung kommen. Es könnte sich z. B. bei der Oxydation der auf dem Meeresgrunde vorhandenen Reste von Thieren und pflanzlichen Organismen Oxalsäure gebildet und als Kalksalz abgeschieden haben.

In der obersten, dem Lothe und dem Schleppnetz zugänglichen Schicht des Meeresgrundes ist dies, wie folgende Zahlen zeigen, nur in sehr geringem Maasse geschehen.

Der graue Schlamm der Station 145 im Golf von Suez enthielt im feinsten durch Wasser abschlämmbaren Theil, auf lufttrockene Probe berechnet, nur 0·0041% wasserfreie Oxalsäure.

Der röthlich-bräunliche Schlamm der Station 207 im Golf von Akaba enthielt 0·0050% Oxalsäure.

Der lehmartige Schlamm der im nördlichen Theil der Hochsee über steilem, etwas vorspringendem unterseeischem Abhang der afrikanischen Küste gelegenen Station 27 lieferte bei der Untersuchung 0·0031, das mit Wasser gewaschene Steinkrustenpulver der in der Nähe über fast flachem Meeresgrunde befindlichen Station 155 0·0016% Oxalsäure.

Von der fast in der Mitte der Hochseeerweiterung gelegenen Station 33 gelangten sowohl Schlamm als Steinkrustenstücke zur Untersuchung. Für ersteren ergaben sich 0·0021, für letztere 0·0039%.

Am meisten Oxalsäure, allerdings auch nur 0·0059%, wurden in dem dunkelrothbraunen Schlamm der Station 85 gefunden. —

Dieselben Grundproben, welche zur Bestimmung der als unlösliches Salz vorhandenen Oxalsäure dienten, wurden verwendet, um das spurenweise Vorkommen von Nickel, Kupfer und Gold zu verfolgen.

Der graue Schlamm aus dem Golfe von Suez enthielt 0·004% Nickel, 0·0027% Kupfer und höchstens 0·0005% Gold, der Schlamm aus dem Golfe von Akaba 0·0024, 0·004 und 0·0001%, der Schlamm der Station 27 0·0039, 0·0022 und 0·0003%.

Von der Station 155 stammende Steinkrustenstücke ergaben 0·0047, 0·0026 und 0·0001%.

Die Schlammprobe der Station 33 enthielt 0·0025, 0·0018 und 0·0002%, die Steinkrustenstücke derselben Station enthielten 0·0029, 0·0023 und 0·0001%.

Der dunkelrothbraune Schlamm der Station 85 ergab 0·0016, 0·0008 und 0·0003%. —

In fünf, mit destillirtem Wasser gewaschenen Grundproben wurden die Mengen jener Schwefelsäure bestimmt, welche in einer erst in Salzsäure löslichen Form zugegen war. Basische Sulfate von Thonerde und Eisenoxyd können im Meeresgrund durch das dort vorhandene kohlensaure Calcium in derselben Art gefällt werden, wie es im Laboratorium durch kohlensaures Baryum geschieht.

Der Gehalt an solcher Schwefelsäure betrug: im grauen Schlamm der Station 145 im Golfe von Suez 0·14, im lehmartigen Schlamm der Station 33 0·15, im dunkelrothbraunen Schlamm der Station 85 0·21, in den beim Zerreiben ein helles Pulver gebenden Steinkrustenstücken der Station 86 0·27 und im Schlamm der Station 155 0·29% SO_3. —

Auf Phosphorsäure wurden fünf Grundproben geprüft. Der graue Schlamm aus dem Golfe von Suez und die lehmartigen Schlammproben der Stationen 155 und 207, sowie der dunkelrothbraune Schlamm der Station 85 enthielten nur Spuren von Phosphorsäure. Etwas mehr Phosphorsäure als blosse Spuren besassen die ein helles Pulver liefernden Steinkrustenstücke der Station 86. —

Zur Ergänzung der in Columne 3 der Tabellen VI vorhandenen Beschreibung von Grundproben und überhaupt zur

Erweiterung des bisher Gesagten sei noch Folgendes angeführt.

In der, einen Theil der südlichen Suezcanal-Strecke ausmachenden Wasserausfüllung des Gebietes der ehemaligen Bitterseen brachte das Loth ausser den schon erwähnten Gypskrystallen kleine Muscheln und feinen schwarzen Schlamm herauf. Nach 24stündigem Liegen an der Luft war die schwarze Farbe verschwunden, denn sie rührte von Schwefeleisen her. Noch grössere Mengen schwarzen Schlammes waren mittelst des Schleppnetzes erhalten worden.

Die graue Farbe der Schlammproben aus dem Golfe von Suez war zum Theil durch die Gegenwart von Schwefeleisen bedingt; beim Zusammenbringen mit Schwefelsäure entwickelte sich ein wenig Schwefelwasserstoff. An organischen Substanzen ungemein reich, verdanken sie zum anderen Theil diesen, sowie auch Eisenoxydulverbindungen ihre dunkle Farbe. Die abgeschlämmten feinsten Theile der Schlammproben, auf Filtern über Nacht stehen gelassen, verloren nur an ihren äussersten Rändern die graue Farbe, dafür eine gelbliche annehmend. In dünner Schicht und in feuchtem Zustande drei Tage lang der Luft ausgesetzt, bewahrten sie ihre Farbe fast vollkommen, obwohl, wie die Prüfung mittelst Schwefelsäure ergab, die beigemengten Schwefeleisentheilchen bald oxydirt waren.

Der grosse Gehalt der Schlammproben aus dem Golfe von Suez an organischen Stoffen machte sich auch dadurch bemerkbar, dass sie bei 100° getrocknet und zerrieben einen empyreumatischen Geruch aufwiesen.

Je nach dem Grade, in welchem kleine Muscheln bei ihrem Zubodensinken durch Strömungen vertragen und eventuell gelöst worden, sind dem Schlamm sehr wechselnde Mengen von ihnen beigemengt.

Im Golfe von Suez waren die Schlammproben der Stationen 145, 178 und 179 fast gar nicht sandig, d. h. fast ganz frei von kleinen Muschelschalen. Sehr wenige Muschelschalen waren in den Schlammproben der Stationen 183, 189 und 202. Am meisten sandig waren die Schlammproben der in der nördlichsten Ausbuchtung der Westküste des Golfes gelegenen

Station 12. Weder Steinkrustenplatten, noch lose Steinstücke wurden im Golfe von Suez vorgefunden.

Im Golfe von Akaba war wegen grösseren Gehaltes an Eisenoxyd oder wegen dessen Überwiegens über Eisenoxydulverbindungen der Schlamm zumeist etwas röthlich. Sehr oft besass er wegen eines etwas grösseren Gehaltes an Mangansuperoxyd eine bräunliche Farbe.

Eine gelbliche, lehmartige Farbe besassen die Schlammproben der Stationen 208, 210 und 252. Röthlich-bräunlich waren die Schlammproben der Stationen 207, 209 und 212.

Die Lothprobe der Station 232 von dem unterseeischen Abhange der Schutthalden eines bei Naueba das Meer erreichenden Thalsystemes der Sinaï-Halbinsel, auf welchem Abhange ein geringeres capillares Eindringen von Meerwasser in den Grundschlamm zu erwarten ist, zeigte deutlich, dass daselbst eine nur 1 *mm* dicke Decke von röthlichbraunem, d. h. oxydreichem Schlamm über grauem Schlamm gelagert ist.

Die Schlammproben der übrigen Stationen dieses Golfes 216, 219, 221, 225, 226, 230, 233, 235, 236, 241 und 250 besassen eine bräunliche Farbe. Doch fanden sich in vielen von ihnen auch röthliche Theilchen, welche vielleicht von einer dünnen Decke des Bräunlichen herrührten.

Am ausgesprochensten braun war die Schlammprobe der Station 216. Diese Station befindet sich an der Ostküste des Golfes in der Nähe hoher brauner Berge, von welchen manganreiche Theilchen durch Winde in den Golf getragen worden und auf den Grund gelangt sein könnten.

Bestimmter machten sich vom Festland stammende Gesteinstheilchen im nördlichsten Theile des Golfes bemerkbar. Am reichsten daran, und zwar an rothen, grauen und weissen Sandkörnern, unter welchen sich deutliche Quarzstückchen fanden, war die Probe der Station 233 nördlich von der kleinen Insel Omeïder und vor einer Strecke der Ostküste des Golfes, längs welcher geschichtete, theils graue, theils gelbliche, theils röthliche, theils dunkelgraue Felshügel bis an den Strand heranreichen, also der Brandung zugänglich

sind. Der bräunliche Schlamm des nördlichen Golftheiles wies oft auch schwarze Punkte auf.

Kleine Muschelschalen waren in reichlicherem Masse beigemengt als im Golfe von Suez. Die meisten enthielt die Schlammprobe der Station 212. Der nordöstliche unterseeische Abhang der kleinen Dahab-Halbinsel stellt sich daselbst der von Norden kommenden Strömung derart entgegen, dass mitgeführte Muscheln und Muschelschalen abgelagert werden können. Auch noch viele kleine Muschelschalen fanden sich im Schlamm der weniger weit vorspringenden unterseeischen Abhänge unter den Stationen 215 und 221. Noch geringer war der Muschelgehalt der Schlammproben von den Stationen 207, 209, 210, 216, 219, 225, 226 und 234. Ganz wenig Muschelschalen enthielten die Schlammproben der Stationen 208, 214, 230 und 252.

Im Golfe von Akaba ergaben sich nirgends sichere Anzeichen von Steinkrusten als Decken des Grundschlammes. Daran erinnernde Steinstückchen waren in der Lothprobe der Station 207 enthalten, doch fehlte ihnen der für die Steinkrusten charakteristische graue bis schwarze Manganbelag auf der einen (oberen) Fläche. Sie waren auf allen Seiten gelblichgrau und stellten wahrscheinlich Reste eines der Auflösung und dem Einsinken im Grundschlamm verfallenen Steinkrustenstückes dar. Auf den Stationen 210, 226 und 234 fanden sich in den schlammigen Grundproben Stückchen von Compositen, d. h. zusammengekitteten Muschelschalen, Wurmröhren u. dgl. Die vom Schleppnetzzug der Station 210 waren auf der einen von lehmartigem Schlamm freien Seite dunkler und manganreicher. Auf einigen von diesen unregelmässig geformten Plattenstückchen sassen kleine lebende Tiefseekorallen auf.

Vor der näheren Besprechung der Hochsee sei noch hervorgehoben, dass die vor manchen Küstenstrecken der Hochsee und des Golfes von Suez eine bedeutende Breite besitzenden Gebiete der Korallenriffe [1] zumeist einen sandigen, aus abgebrochenen weissen Korallenstückchen und aus stark corrodirten Muschelschalen bestehenden Theil des Meeresgrundes

[1] Siehe Karte III.

bilden, in welchem nur stellenweise lebende Korallenstöcke verschiedenster Grösse vorkommen. Diese sandige Beschaffenheit ermöglicht für den Fall des Vorhandenseins benachbarter, aufsaugend wirkender Festlandsmassen ein rasches Einsickern von Meerwasser und verhindert damit, dass sich die vielen von dem reichen Pflanzen- und Thierleben der Korallengebiete herrührenden organischen Stoffe blos im Korallengebiet anhäufen. Für die dabei vorausgesetzte Auflösung (und Verseifung von Fetten[1] und fettartigen Körpern) kommt die alkalische Reaction des Meerwassers als förderndes Moment in Betracht. Vielleicht unter Mitwirkung der Capillarität kann aus diesen organischen Stoffen Petroleum entstehen und einerseits auf dem Meeresgrunde aufquellen, anderseits eben auch auf dem Wege capillaren Aufsteigens in benachbarten Bergen oder überhaupt in Festlandsmassen zur Ansammlung kommen. Jedenfalls wären dazu besonders grosse Mengen von organischen Stoffen nothwendig. Fraas und Andere[1] haben das bereits den Alten bekannte Petroleumvorkommen an einer in die afrikanische Küste einschneidenden Bucht des ausgedehnten Korallengebietes am Ausgange des Golfes von Suez beschrieben. Am Strande und in dem benachbarten hügeligen Wüstengebiete gibt es Petroleumquellen. Vor einer Reihe von Jahren ausgeführte Bohrungen haben zumeist eine Abnahme der Petroleummengen mit der Tiefe, jedoch auch eine Zunahme ergeben. Gerade dem Korallengebiete am Ausgange des Golfes von Suez führt, wie schon oben hervorgehoben wurde, die aus dem Golfe von Suez kommende Strömung viele organische Schwimmkörperchen zu, welche in dem ruhigen Wasser zwischen den Korallenriffen und Inseln zur Ablagerung gelangen, die dort von Pflanzen und Thieren producirten organischen Stoffe noch vermehrend.

Ein Hinabgelangen von Muschelschalen und Korallenstücken, welche durch die Brandung vom Aussenrand der Riffgebiete des Rothen Meeres losgelöst worden sind, in die Meerestiefen wird dadurch erleichtert, dass fast überall der

[1] Siehe III. Abhandlung über das östliche Mittelmeer (1893).

an die Riffgebiete grenzende unterseeische Abhang sehr steil ist. Es ist dies auch bei den wenigen kleinen Inseln, welche fast durchaus von Korallenriffen umgeben sind, der Fall.

Sowohl auf der knapp neben der grösseren der beiden Brüderinseln gelegenen Station 22, als auch auf der wenig südlicher gelegenen Station 129, wo das Meer bereits 806 *m* tief ist, wurden mit dem Loth Schlammproben erhalten, welchen viele kleine Muschelschalen u. dgl. beigemengt waren. Unter letzterer Station waren, wie fast immer im Rothen Meere, die Muschelschalen zum grössten Theil corrodirt. Je nach dem Maase, in welchem die Muschelschalen von der Brandung mechanisch bearbeitet worden, und je nachdem, ob sie mit gewöhnlichem, schwach alkalisch reagirendem oder mit kohlensaurem Meerwasser in Berührung gewesen sind, haben sie die Schärfe ihrer Spitzen und Kanten mehr oder weniger eingebüsst.

Durchaus nicht immer waren die Schlammproben, welche von steilen unterseeischen Abhängen der Riffgebiete oder überhaupt aus der Nähe der Küste stammten, so reich an Muschelschalen wie hier. Von 14 derartigen Lothproben wiesen nur noch vier, nämlich die der Stationen 131, 149, 151 und 166 einen grossen Gehalt an Muschelschalen auf. Am grössten, und zwar gleich dem im Golfe von Akaba beobachteten Maximum zeigte er sich unter Station 151. Auf den anderen Stationen, nämlich 18, welche unmittelbar neben 166 liegt, auf welch' ersterer aber im Herbst statt im Winter gelothet wurde, ferner 27, 42, 44, 55, 95, 102, 104, 153 und 203 waren in den Lothproben wenige kleine Muscheln vorhanden, aber doch wie immer in der Hochsee des Rothen Meeres etwas mehr als im grössten Theile der Schlammproben des östlichen Mittelmeeres.

Beiläufig dasselbe Zahlenverhältniss zwischen sandigen muschelreichen und zähelehmigen muschelarmen Proben ergab sich in dem die Mitte der Hochseebreite einnehmenden Gebiet. Von 15 küstenfernen Stationen gaben vier, nämlich 69, 101, 120 und 156 Lothproben ersterer, die übrigen, nämlich 33, 46, 57, 72, 75, 85, 88, 113, 114, 119 und 128 Lothproben

letzterer Art. Nirgends waren im Schlamme so wenig Muscheln enthalten wie in einigen Lothproben des Golfes von Akaba oder gar des Golfes von Suez.

Für die Vertheilung der zu Boden sinkenden kleinen Muscheln und Muschelschalen können die Strömungen unmittelbar mitbestimmend sein. Weniger unmittelbar wird es von den Strömungen abhängen, ob auf dem Meeresgrunde durch Organismen (Mikroorganismen) oder wegen des Vorsichgehens rein chemischer Fällungen Muschelschalen, Wurmröhren u. dgl. verkittet werden, oder ob sich wirkliche Steinplatten bilden. Stückchen von Compositen und von Steinplatten fanden sich naturgemäss nur selten im Lothe. Für die Beurtheilung ihrer Verbreitung sind die Schleppnetzzüge massgebend.

Reine Breccien-Compositen oder solche mit undeutlichen Anzeichen des Vorhandenseins von Steinkrusten wurden auf den Stationen 149, 151 und 203 erhalten. Nebenbei sei erwähnt, dass der Schlamm der Station 149 eine sehr helle, etwas röthliche Lehmfarbe besass. Von anderen Stationen des nördlichsten Theiles der Hochsee gab 153 einige Steinkrustenstücke und es war auch daselbst beim Dredschen zweimal ein starker Zug auf das Drahtseil ausgeübt worden, offenbar, weil sich das Netz, beziehungsweise der Netzrahmen in den Unebenheiten oder an den Rändern von Steinplatten verfangen hatte.

Über dem, der Hochsee zugekehrten unterseeischen Abhang des an organischen Stoffen reichsten Korallengebietes am Ausgang des Golfes von Suez liegen nebeneinander die Stationen 18 und 166. Die Lothproben beider Stationen waren vorwiegend lehmartig. Dass jedoch neben schlammigen Grundstellen auch solche mit Steinplatten da waren, ergab sich aus dem unregelmässigen Zug beim Dredschen (bis über 3000 *kg*). Beidemal riss das zwischen Schleppnetz und unterem Drahtseilende eingeschaltete Hanfseil, nachdem in einem Falle der Zug plötzlich bis 4000 *kg* gestiegen war. Die Lothprobe der Station 166 enthielt übrigens einige kleine Steinchen, welche anscheinend durch das mit einer 27 *kg* schweren Eisenkugel belastete Loth von einer Steinkruste abgebrochen worden waren.

Auf Station 156 brachte das Belknap-Loth, weil sich in seinem unteren Ventil eine Muschelschale eingekeilt hatte, und deshalb der Schlamm ausgewaschen werden konnte, fast nur Muschelschalen herauf. Dieselben waren in viel geringerem Maasse als sonst corrodirt.

Auf Station 155 brachte das Schleppnetz, welches mit einem Maximalzug von 2300 *kg* gearbeitet hatte, grosse Stücke von Steinkrusten herauf, von welchen einige stellenweise schwarz und wie Lava klingend waren. Es hatte an dieser Stelle des Meeresgrundes eine besonders grosse Anhäufung von braunsteinartigem Mangansuperoxyd stattgefunden.

In der stark sandigen Lothprobe der Station 131 waren fast alle Muschelschalen stark corrodirt. Es fand sich darinnen auch ein Paar linsengrosser Steinchen mit frischen Bruchkanten. Auf der einen Fläche dunkler, wenn auch nur hellgraubraun, als auf der anderen, erinnerten sie an Steinkrusten. In einem Steinchen stack eine kleine Muschelschale. Um diese hatte eine wesentlich aus kohlensaurem Kalk bestehende Abscheidung stattgefunden.

Auf Station 160 brachte das Schleppnetz kleine Stücke von Steinkrusten herauf.

Auf Station 128 ergab die Lothung neben Schlamm und zumeist runden Muschelresten einige hanfgrosse Steinchen. Die Dredschung lieferte eine Anzahl von bohnen- und haselnussgrossen Steinkrustenstückchen, welche fast allseitig dunkelgrau und von kleinen Wurmröhren überzogen waren. Wegen Auflösung und Tiefersinkens darunter liegenden Schlammes dürften Reste von Steinplatten auch an der unteren Fläche mit sauerstoffreichem Meerwasser in lange dauernde Berührung gekommen sein.

Unter Station 129 und auch anderweitig waren manche Muschelschalen an ihren Oberflächen ebenso grau bis dunkelgrau wie einzelne Flächen von Steinkrustenstücken. Nach vorhergegangener, entweder durch Ammoniumsalze oder durch Kohlensäure vermittelter Auflösung konnte auch hier eine stellenweise Ansammlung von Mangan als Superoxyd stattgefunden haben.

Grauer Schlamm war den Grundproben aus der Hochsee (und aus dem Golfe von Akaba, mit einer Ausnahme) nicht beigemengt. Es zeigte sich dies besonders bei den mitunter sehr grossen Mengen, welche das Schleppnetz lieferte. So wurden auf Station 27 1500 *kg* durchaus hellgelblichen Schlammes erhalten. Das Einsickern von sauerstoffhältigem Meerwasser verhindert die Bildung dunkel gefärbter organischer Stoffe und die von Schwefeleisen.

In dem wenige Muschelschalen enthaltenden Schlamme von der Dredschung auf Station 33 fanden sich viele kleine Stücke von sehr harten Steinkrusten, welche nur auf den oberen, von Schlamm freien Flächen graubraun, dagegen auf den frischen Bruchflächen und unten, wo der Schlamm anklebte, hellgrau waren. Nach dem Zerreiben unter Wasser liess sich zuerst fast weisser, dann gelblicher, zuletzt relativ sehr schwerer röthlich-bräunlicher Schlamm abschlämmen.

Das aus dem Belknap-Loth in einen Glascylinder entleerte Gemenge von Meerwasser und lehmartigem Schlamm wurde jedesmal nach dem Umrühren eine Minute lang stehen gelassen, damit sich die gröberen Theile des Schlammes absetzen. Wenn dann die trübe Flüssigkeit auf ein Filter gebracht wurde, blieb immer in den ersten Theilen des Filtrats die Trübung erhalten, was vielleicht nicht geschehen wäre, wenn der auf dem Meeresgrunde lagernde Schlamm blos durch mechanische Sedimentation der vom Festlande stammenden, in das Rothe Meer durch Landwinde oder durch die seltenen Regengüsse getragenen Theilchen entstanden wäre und nicht auch Fällungs- und Lösungserscheinungen zu seiner Bildung beigetragen hätten. Da bei einer Auflösung von Steinkrusten, wie sich schon im Ägäischen Meere gezeigt hatte, bei Gegenwart von sauerstoffreichem Meerwasser eine Anreicherung von Mangan und Eisen, weil deren Oxyde am schwersten löslich sind, stattfindet und auch bei dem Schlamme zu erwarten ist, eine solche Anreicherung aber im grössten Theile des östlichen Mittelmeeres und der Hochsee des Rothen Meeres nicht vorhanden ist, müsste man in erster Linie daran denken, dass durch Fällungsprocesse sehr feine, durch das

Filter leicht hindurchgehende Schlammtheilchen entstehen.

Über der, die beiden mehr als 1000 *m* tiefen Gebiete der Hochsee trennenden niedrigen Bodenschwellung liegen die Stationen 113 und 114. Auf ersterer Station lieferte das Loth lehmartigen Schlamm mit zumeist abgerundeten Muschelschalen und mit kleinen Steinkrustenstückchen, welche aussen nicht sehr, innen ganz wenig graubraun gefärbt waren und sich in verdünnter Salzsäure unter starkem Brausen zum grössten Theile lösten, einen rostfärbigen flockigen Rückstand hinterlassend. Auf Station 114 enthielt das Loth neben wenigen Muschelschalen einen lehmartigen Schlamm, der etwas weisslicher als gewöhnlich war. Das Schleppnetz lieferte daselbst einige Dutzend ganz kleiner Stückchen von dünnen Steinkrusten. Die meisten waren auf der einen Seite hellgrau, dagegen auf den anderen und im Innern weisslich, einige Stücke waren auf allen Seiten hell, andere auf allen Seiten dunkelgrau. Sie wiesen kleine, von Anneliden (Ringelwürmern) herrührende Löcher und kleine Wurmröhrchen auf. Manche Stücke trugen Wurmröhrchen auf allen Flächen mit Ausnahme der frischen Bruchflächen.

Auf Station 104 war das Loth fast leer, es hatte sich ein Steinkrustenstückchen in das untere Ventil eingeschoben. Bei der Dredschung zeigte sich ein unregelmässiger Zug, welcher einmal bis 1500 *kg* stieg. Das Netz kam zerrissen herauf, doch fanden sich im Sackende neben Schlamm drei ziemlich grosse Stücke von Steinkrusten, viele kleine Stücke, von welchen ein Theil zahlreiche Wurmröhrchen trug, ferner Muschelschalen, Krebse, Seesterne und Würmer. Das grösste Steinkrustenstück war 27 *cm* lang, 17 *cm* breit und 2—6 *cm* dick. Es war fast allseitig dunkelgrau, nur an der unteren Fläche klebte an den Stellen, wo die Steinplatte auf dem Grundschlamm aufgelegen war, etwas von diesem lehmartigen Grundschlamm. Es war auch hier durch Lösungsvorgänge[1] die Steinplatte wegen

[1] Wie überhaupt die oberste Schicht, auch des nur schlammigen Meeresgrundes, fast immer von der Auflösung verschont bleibt und durch Bildung von Niederschlägen aus klarem Meerwasser, sowie durch Sedimentation eine Zunahme erfährt, während in den unteren Schichten des

Bildung von Hohlräumen unter ihr zum grössten Theil in fast allseitige Berührung mit sauerstoffreichem Meerwasser gekommen. Auf allen Seiten sehr uneben, theils wie fein ciselirt aussehend, theils grössere Vertiefungen aufweisend, war es überdies an zahlreichen Stellen durchlocht. Einige Löcher waren nur 2—5 *mm* weit, vier Löcher waren grösser und conisch; es betrug ihr »unterer« Durchmesser 12, ihr »oberer« 22 *mm*. Während diese Öffnungen frei waren, zeigten sich andere ebenso conische Löcher entweder blos »unten« oder in ihrer ganzen Länge durch festgewachsene, vor Zeiten beim Einbrechen der Steinplatte in Hohlräume hineingeschobene oder hineingefallene Steinplattenstückchen verstopft. Die frischen Bruchflächen waren hellgrau, stellenweise weisslich. Wie immer im Rothen Meere war das Gefüge mehr körnig, weniger homogen als bei den Steinkrusten des Mittelmeeres. Beim Zerschlagen des Steinstückes kam aus einem kleinen »Bohrloche« von 1 *mm* Durchmesser eine lebende, wurmförmige Holothurie heraus. An der »oberen« Fläche hatte sich stellenweise eine hautähnliche thierische Absonderung von phosphorartigem Geruch, wie ihn auch die gallertartigen Hüllen von Korallenstöcken besitzen,[1] gezeigt. Ein kleineres, im Netz vorgefundenes Steinkrustenstück war besonders stark körnig, sah wie cementirter Muschelsand aus und besass stellenweise eine Rostfarbe, bedingt durch Anhäufungen von Eisenoxyd.[2] Ferner waren im Netz zwei Steinkrustenstücke gewesen, von welchen das eine die Form eines conischen Rohres besass, dessen innere Durchmesser mit den Weiten der früher erwähnten, das grosse Steinkrustenstück durchsetzenden Löcher übereinstimmten, während das andere aus zwei dünnen Platten bestand, die unter Zwischenlagerung einer wenig corrodirten Muschelschale und einiger Steinkrustenstückchen

Meeresgrundes das Überhandnehmen der bei der Oxydation organischer Substanzen (auf Kosten des gebundenen Sauerstoffes von Sulfaten) entstehenden Kohlensäure Lösungsvorgänge begünstigt.

[1] Ozon konnte in der Luft neben diesen, theils der Eintrocknung, theils der Fäulniss unterliegenden Korallenhüllen nicht nachgewiesen werden.

[2] Siehe Beschreibung von Steinkrustenstücken in der III. Abhandlung über das östliche Mittelmeer (1893).

aneinander gekittet waren. Steinkrustenstücke beider Arten habe ich im Ägäischen Meere vorgefunden und im Schlussbericht über das östliche Mittelmeer besprochen. Lösungsvorgänge konnten nicht nur eine Erweiterung ehemals vielleicht ganz enger, von Anneliden herrührender, von ihnen entweder gebohrter oder während der Steinkrustenbildung frei gehaltener Canäle bewirkt, sondern auch zur Entfernung der durch Mangansuperoxydbeläge nicht oder wenig vor der Wiederauflösung geschützten Steinkrustentheile und somit zur Entstehung der Röhrenform geführt haben. Anderseits konnten Steinkrustenstücke, welche beim Einbrechen von dünnen Steinplatten in Hohlräume aneinander gerathen waren, durch neuerliche Fällungsvorgänge verkittet worden sein.

Über dem Steilabfall des Korallenriffsaumes der afrikanischen Küste befand sich Station 102. Das Schleppnetz brachte daselbst einige Stücke von abgestorbenen Korallen herauf, welche vermuthlich durch die Brandung am Rande eines Riffgebietes abgebrochen und dann hinabgesunken, beziehungsweise durch die Meeresströmung vertragen worden waren. Ferner fanden sich im Netz zwei platte Steinkrustenstückchen, von welchen das eine fast allseitig dunkelgrau, vielleicht durch die Strömung vertragen und das andere fast allseitig hell lehmfärbig, durch das Netz frisch abgebrochen war.

Ebenfalls über dem Steilabfall eines Riffgebietes, diesmal vor der asiatischen Küste, befand sich Station 120. Im Schlamm der Lothprobe waren neben Muschelschalen viele kleine Steinkrustenstückchen. Nur an wenigen grösseren von ihnen haftete etwas Lehm, die meisten waren allseitig dunkelgraubraun. Alle waren sehr hart und im Innern hellgraubraun. Beim Dredschen zeigte sich kein besonderer Zug, wie ihn ausgedehnte Steinkrustenplatten veranlassen. Das Netz kam fast leer herauf; Schlamm und »Sand« waren anscheinend beim Heraufziehen zumeist ausgewaschen worden. Es dürften auch unter dieser Station nur Reste einer zum grössten Theil der Wiederauflösung verfallenen Steinkrustenbedeckung des schlammigen Meeresgrundes vorhanden gewesen sein.

Auf Station 69 brachte das Schleppnetz kleine, nur 3—6 *mm* dicke Steinkrustenstücke herauf, welche wahrschein-

lich auch Reste ehemaliger dicker und ausgedehnter Platten darstellten. Doch wies hier der Umstand, dass alle Stücke hellbraun und die meisten sehr mürbe waren, darauf hin, dass sie vor längerer Zeit im Schlamm des Meeresgrundes eingebettet worden waren. Nachdem Steinplatten im Schlamm eingesunken oder mit einer neuen Schlammschicht überdeckt worden waren, hat anscheinend die reducirende Thätigkeit der im Schlamm enthaltenen organischen Substanzen den Mangansuperoxydbelag zum Verschwinden gebracht, so dass die Steine leichter der Auflockerung und Lösung zugeführt werden konnten.

Auf Station 57 wurden mit dem Schleppnetz sehr harte, aber auch nur kleine Steinkrustenstücke erhalten.

Auf Station 46 übte das Schleppnetz einen starken Zug auf das Drahtseil aus. Es kam leer herauf; vielleicht hatte sich auf dem Meeresgrund der Netzsack umgestülpt. In einer der am eisernen Netzrahmen hängenden Hanfquasten (Schwabber) fand sich ein hartes, dünnes, wenig graubraunes Steinkrustenstückchen.

Von den auf Station 88 mit dem Schleppnetz erhaltenen Steinkrustenstückchen trug eines eine lebende Tiefseekoralle, an einem anderen haftete eine lebende kleine Muschel. An einem dritten Steinstückchen war eine aus zusammengekitteten weissen Muschelkörnchen bestehende, in verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen vollkommen lösliche Wurmröhre vom inneren Durchmesser 3 *mm*.

Was endlich das hier im Süden angetroffene, mehr als 1500 *m* tiefe Gebiet betrifft, so brachte das Loth nicht nur auf Station 85, sondern auch auf Station 75 dunkelrothbraunen Schlamm herauf. Annähernd dieselbe Farbe zeigten, und zwar ebenfalls wegen Anreicherung von Eisenoxyd und Mangansuperoxyd, manche Theile der Wüstenlandschaften im Gebiete des Rothen Meeres, z. B. die höheren Theile der kleinen Jnsel St. Johns, sowie Hügel und Berge längs vieler Strecken der Festlandsküsten. In den Schlammproben der beiden Stationen 75 und 85 waren einige kleine spitze Muschelschalen. Die bei diesen Lothungen erhaltenen Mischungen von Schlamm und Meerwasser gaben, aufgerührt und nach einer

Minute filtrirt, sofort klare Filtrate. Die feinsten Theilchen waren also etwas grösser als in den lehmfärbigen Schlammproben.

Am mannigfaltigsten war, wie sich schon aus dem früher Gesagten ergibt, der Inhalt des Schleppnetzes auf Station 86 (Meerestiefe = 2190 *m*). Der durch Steinkrustenplatten veranlasste Zug war daselbst so stark gewesen, dass der aus mehr als armdicken eisernen Gasröhren hergestellte Netzrahmen verbogen ward.

In Betreff der analysirten vier Gesteinsarten[1] sei zunächst noch Folgendes erwähnt:

Das durch Zerreiben des hellbraunen Steinkrustenstückes erhaltene feuchte Pulver war heller als der Schlamm der Stationen 75, 85 und 86, jedoch etwas dunkler als der lehmartige Schlamm, welcher den grössten Theil des Grundes im Rothen Meere und im Mittelmeer bedeckt.

Das durch die ganze Masse braune Steinkrustenstückchen stellt vielleicht einen durch theilweise Lösung bedingten Übergang zu einem Manganknollen dar. Letztere sind charakteristisch für einige, zumeist sehr tiefe Gebiete des Oceans, wurden jedoch von Sir John Murray auch vor der Küste (zumal in Buchten) Schottlands in seichtem Wasser gefunden.[2]

Die blaugraue Zone des kleinen leicht zerreiblichen Stückes enthielt weder Schwefeleisen noch braunsteinartiges Manganoxyd. Die Farbe dürfte theils durch organische Substanzen, theils durch Eisenoxydulsilicat bedingt gewesen sein. Die ein sehr geringes specifisches Gewicht besitzenden Bruchstücke verloren bei fünftägigem Liegenlassen an der Luft die Farbe der Zone nicht und gaben beim Zerreiben ein graues Pulver, welches wie das in heisser Salzsäure Unlösliche des dunkelrothbraunen Schlammes der Station 85 aussah.

Die beiden platten, erzartigen Gesteinsstückchen schliesslich gaben beim Zerreiben ein dunkelrothbraunes Pulver, welches etwas mehr roth als der dunkelrothbraune Schlamm der Stationen 75 und 85 war.

---

[1] Siehe Tabelle VI *a*.

[2] Buchanan, Trans. Roy. Soc. Edin. *36*, 459 (1891); Murray und Irvine, ebenda, *37*, 721 (1894).

Der an dem Grade der Rothfärbung erkennbare Eisengehalt war nicht nur bei diesen vier Gesteinsarten und an einzelnen Stellen der beiden platten, rothbraunen Gesteinsstückchen verschieden gross. Er wechselte auch bei den anderen Gesteinsstücken und Gesteinsstücktheilen. Einige von den zumeist aus kohlensaurem Kalk bestehenden Steinkrustenstücken dieses Schleppnetzzuges in der grössten Tiefe der Hochsee waren stellenweise mit einer weissen, mürben Masse bedeckt, die zum Theil aus Quarzpulver, zum Theil aus kleinen stark verwittert aussehenden Muschelschalen bestand. Eine Säure hätte, wenn sie an die betreffenden Stellen der Steinkrusten gekommen wäre, einen derartigen Lösungsrückstand bilden können. Auch die ungemein grossen Schwankungen im Gehalt an kohlensaurem Kalk, welche nahe bei einander befindlichen Grundstellen dieses tiefsten Hochseegebietes eigenthümlich sind, würden sich durch die Annahme des stellen- oder zeitweisen Vorkommens einer Säure leicht erklären lassen, besonders dann, wenn die Säure dadurch entstünde, dass schwach basisches Eisenoxyd zur Abscheidung gelangt.

Wenn wirklich, wie es nach den oben dargelegten Thatsachen wahrscheinlich ist, das Rothe Meer ebenso wie das Marmara-Meer und das Ägäische Meer dadurch eine Vertiefung erleidet, dass stellen- oder zeitweise bereits in der obersten Lage des Grundschlammes Lösung vor sich geht, so ist es möglich, dass ehemals in tieferen Lagen gewesener schwefeleisenhältiger Schlamm, in dem Maasse, als die darüber befindlichen Schlammschichten gelöst werden, mehr oder weniger blossgelegt wird. Das Schwefeleisen oxydirt sich, sobald es mit sauerstoffhältigem Meerwasser in Berührung gekommen, zu Eisenvitriol. Bei überschüssigem Sauerstoff ist die Bildung von basischem Eisenoxydsulfat und von Schwefelsäure, beziehungsweise, weil immer kohlensaurer Kalk vorhanden, die von Eisenoxydhydrat und Gyps zu erwarten. Die fortwährende Erneuerung des Meerwassers in der Decke des Grundschlammes verhindert auch für diesen Fall eine Anreicherung des Gyps, so dass er nirgends auskrystallisiren kann.

Im Ocean ist bei einer bis an den Grund reichenden Wasserbewegung wegen der viel bedeutenderen Länge der Strecken, durch welche Schwimmkörperchen vertragen werden können, eine vollständige Auflösung solcher Körperchen, seien es kleine Muschelschalen u. dgl. oder kosmische Staubtheilchen, besonders wahrscheinlich. Es ist vielleicht auch im Ocean das Vorhandensein grösserer Mengen von Eisenoxyd auf dem Meeresgrund, welches für die tiefsten Gebiete charakteristisch ist, ein Zeichen dafür, dass bereits in der obersten Lage des Meeresgrundes theilweise Lösungen vor sich gehen, so dass der Meeresgrund langsam tiefer sinkt.

Ein Steinkrustenstück vom Schleppnetzzug auf Station 86 macht es wahrscheinlich, dass auf dem Meeresgrunde zeitweise an denselben Stellen, an welchen sich sonst Steinkrusten bilden, pulverige, schlammige Niederschläge entstehen.

Ein 30 cm^2 grosses, 1 *cm* dickes Steinstück mit frischen, von der Dredschung herrührenden Bruchkanten war auf beiden Seiten mit etwas heller braun gefärbtem, festhaftendem Schlamm bedeckt. Sowie in früher erwähnten Fällen, wo es sich jedoch immer um kleine Steine gehandelt hat, zeigte sich als eine Folge dessen, dass die Steinplatte im Schlamm eingebettet war, eine gegen sonst verringerte Härte, es war der zur Verfestigung beitragende Mangandioxydbelag verschwunden. Geänderte Strömungsverhältnisse, das Hinabgelangen von organischen, später kohlensaures Ammonium liefernden Schwimmkörperchen, sowie von Muschelschalen und anderen Hartkörperchen, welche den chemischen Fällungsprocess fortwährend stören, könnten die Ursachen der zeitweisen Bildung pulveriger Niederschläge sein. Die Bildung der letzteren hängt vielleicht auch damit zusammen, dass in den Meerestiefen Schlamm aufgewühlt werden kann, entweder in Folge eines Erdbebens oder dann, wenn Theile sehr steiler schlammiger Abhänge, welche im Gebiete der grössten Tiefen des Rothen Meeres vorhanden sind, nach vorausgegangenen Lösungen, durch welche untere Theile der Abhänge entfernt oder Hohlräume im Schlamm geschaffen

worden sind, abrutschen oder einbrechen.[1] Den aufgewühlten Schlamm lässt das Meerwasser (als Salzlösung), bevor er noch durch Strömungen weit vertragen worden, wenigstens theilweise wieder zu Boden sinken.

Darauf, dass ein auf einer Steinplatte zur Ablagerung gekommener Schlamm sich in eine neue Steinplatte verwandeln oder sich mit einer solchen bedecken kann, deutet das letzte zu erwähnende Gesteinsstück dieses Schleppnetzzuges (von Station 86) hin. Es war geschichtet; die Dicke der beiden Schichten schwankte etwas an den einzelnen Stellen, wich jedoch zumeist wenig von je 5 *mm* ab. Die obere Schichte war, besonders an und nahe der »oberen« Fläche des ganzen Stückes, an welcher kein Schlamm klebte, viel härter als die untere Schicht. Die scharfe Grenze zwischen den beiden Schichten wies Spuren des Manganbelages auf, der hier gewesen war, bevor sich darauf Schlamm abgelagert hatte, und darüber die neue Steinplatte entstanden war. Besonders in dem unteren Theile der oberen Schichte waren sehr mürbe kleine Muschelschalen eingeklemmt und eingekittet. Endlich ist noch anzuführen, dass 1—3 *mm* weite Wurmbohrungen beide Schichten durchzogen. Die meisten von ihnen waren gekrümmt, einige gingen so gerade durch beide Schichten, dass man hindurch sehen konnte.

Diese Wurmbohrungen sind auf dem Meeresgrunde insoferne von Bedeutung gewesen, als sie, ebenso wie alle anderen Unterbrechungen der Plattenbildungen, dem sauerstoffhältigen Meerwasser Gelegenheit geboten haben, auch in den von Steinkrusten bedeckten Grundschlamm zu gelangen.

---

[1] Auch im Marmara-Meer sind, wie ich bereits in der auf dieses Meer bezüglichen Abhandlung hervorhob, solche Erscheinungen begünstigende Verhältnisse vorhanden. Es ist möglich, dass Derartiges die Ursache der dortigen Erd- und Seebeben im Sommer 1894 war. Nach diesen Beben ist von einer russischen Expedition an einigen Stellen des Marmara-Meeres eine dabei eingetretene Zunahme der Meerestiefe nachgewiesen worden.

Untersuchungen und Beobachtungen auf dem Festlande und auf Inseln.

Etwas südwestlich von dem kleinen Fort Mersa Halaïb an der afrikanischen Küste, zwischen ihm und dem Ende eines von niedrigen Hügeln gebildeten, spärliche Vegetation aufweisenden Thales (Wadi) ohne perennirenden Wasserlauf befindet sich ein Brunnen, welcher das Trinkwasser für die längs des Strandes sich hinziehende Soldatenniederlassung liefert. Erst weit landein ragt hohes, kahles, mannigfach geformtes Gebirge auf. Der Wasserspiegel des Brunnens liegt 1·5 *m* tief und befindet sich genau oder fast genau in der Höhe des Meeresniveau. Am 16. November 1895 Morgens wurde Wasser, das nahezu vollkommen klar war, zur Analyse genommen. Seine Temperatur betrug 27·8° C; es schmeckte schwach salzig. In Folge Gehaltes an salpetriger Säure und Salpetersäure gab es mit Jodzinkstärke-Schwefelsäure und mit Diphenylamin-Schwefelsäure sofort starke Blaufärbungen. Relativ gross waren auch die Mengen von Ammoniak und organischen Substanzen. Auf 1 *l* Wasser wurden 0·03 $cm^3 = 0{\cdot}000025\,g$ fertig vorhandenes und 0·29 cm^3 bei Oxydation der organischen Substanzen sich bildendes, gasförmiges Ammoniak gefunden; die beim Kochen mit einer alkalischen, titrirten Lösung von übermangansaurem Kalium aufgenommene Sauerstoffmenge betrug 3·58 cm^3 pro Liter Wasser. Beim Austreiben mit titrirter Salzsäure und Zurücktitriren mit Barytwasser ergaben sich 17·90 cm^3 ganz gebundener Kohlensäure (ebenfalls auf 0° und 760 *mm* Druck bezogen). Der Umstand, dass das Wasser erst nach dem Erhitzen (und Wiedererkalten) mit Phenolphtaleïn eine Rothfärbung gab, zeigte die Gegenwart überschüssiger, freier Kohlensäure an. Wegen des geringen Carbonatgehaltes trübte sich das Wasser nicht oder fast nicht beim Kochen.

1000 *g* Wasser enthielten 0·336 *g* Cl, 0·449 *g* SO_4, 0·048 *g* CO_3 (Ausdruck für die ganz gebundene Kohlensäure) und lieferten nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 1·498 *g* Sulfatrückstand.

Auf 100 Theile Chlor kommen: 133·63 Theile SO_4, 14·29 Theile CO_3, 445·83 Theile Sulfatrückstand, 0·0077 Theile NH_4. —

Von der durch das Ras Benas gebildeten Bucht aus, an welcher in spätrömischer Zeit die kleine Stadt Berenice lag, und deren Umgebung heutzutage nur selten von Beduinen besucht wird, benützte ich einen Vormittagsausflug, um in verschiedenen Entfernungen vom Meere den zumeist flachen und sandigen Boden auf seinen Salzgehalt zu prüfen.

Circa 1000 Schritte vom Strande entfernt aufgelesener Sand ergab in 100 Theilen 0·205 $cm^3 = 0·00016\,g$ fertig vorhandenes und 0·086 cm^3 bei Oxydation der organischen Substanzen entstehendes Ammoniak. Die aus übermangansaurem Kalium aufgenommene Sauerstoffmenge betrug 1·912 cm^3. Beim Erhitzen mit Salzsäure entwichen 1·20 cm^3 $CO_2 = 0·0032\,g$ CO_3. Der Chlorgehalt belief sich auf 5·46, der SO_4-Gehalt auf 0·67%.

Circa 2 *km* vom Strande entfernt gesammelter Sand ergab in 100 Theilen 0·397 $cm^3 = 0·00031\,g$ fertig vorhandenes und 0·126 cm^3 bei Oxydation der organischen Substanzen sich bildendes Ammoniak. Die aus übermangansaurem Kalium aufgenommene Sauerstoffmenge betrug 2·457 cm^3. Carbonate waren nicht vorhanden. Der Chlorgehalt belief sich auf 4·61, der SO_4-Gehalt auf 0·51%.

In 4 und in 6 Kilometer Entfernung vom Strande (in circa 3 und 6 *m* Höhe, in letzterem Falle zwischen Felshügeln, welche von Flugsand stark corrodirt waren), enthielt der Steppensand so geringe Mengen von Chloriden, Sulfaten und Carbonaten, dass je 60 *g* von ihm nicht genügten, um die Gewichtsverhältnisse zwischen ihnen festzustellen.

Im Meerwasser kommen auf 100 Theile Chlor 14 Theile SO_4 und 0·4 Theile CO_3.

Das Salz in 1000 Schritt Entfernung vom Strande enthielt auf 100 Theile Chlor 12·3 Theile SO_4 und 0·06 Theile CO_3, das in 2 *km* Entfernung vom Strande 11·1 Theile SO_4 und keine Kohlensäure.

Der Ammoniakgehalt des den Schlamm des Meeresgrundes durchsetzenden Wassers ist grossen Schwankungen unter-

worfen. Im Maximum enthielt das Schlammwasser des Rothen Meeres auf 100 Theile Chlor 0·0017 und das des östlichen Mittelmeeres 0·0025 Theile NH_4.

Das Salz in 1000 Schritt Entfernung vom Strande wies neben 100 Theilen Chlor 0·0031 Theile NH_4 und das in 2 *km* Entfernung 0·0072 Theile NH_4 auf.

Während das Verhältniss zwischen Chloriden und Sulfaten vorwiegend dadurch gestört worden sein dürfte, dass sie wegen ihrer verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten in dem vom Meeresgrunde aus im Steppenboden vordringenden (und den Salzen vorauseilenden) Wasser eine theilweise Trennung erfahren haben, kommt bei den Ammoniumsalzen der Umstand dazu, dass aus organischen Substanzen, welche in Lösung mitgeführt werden, neues Ammoniak entstehen kann.

Anscheinend deshalb, weil eine Ammoniak bildende Oxydation von organischen Substanzen stattgefunden hat, übertrifft das fertig vorhandene Ammoniak an Menge bedeutend das bei künstlicher Oxydation entstehende Ammoniak. Aus dem näher beim Meere gesammelten Sande liessen sich bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium nur vier und aus dem anderen Sande nur drei Zehntel von dem bereits vorhandenen Ammoniak gewinnen. Um ein Molekül Ammoniak zu bekommen, mussten im ersteren Falle 22 und in letzterem Falle 20 Moleküle Sauerstoff zugeführt werden.

Sowohl das freibewegliche Meerwasser als auch das den Grundschlamm durchsetzende sind frei von Salpetersäure und nahezu frei von salpetriger Säure gefunden worden.[1] Das Salz des Steppenbodens in 1000 Schritt Entfernung vom Strande gab eine ziemlich starke, das in 2 *km* Entfernung eine schwache Reaction auf Salpetersäure. Der Gehalt an salpetriger Säure war in beiden Fällen gleich und nicht grösser, als er sich auch im Meere öfters gezeigt hatte. In 4 und 6 *km* Entfernung konnten weder Salpetersäure noch salpetrige Säure nachgewiesen werden.

---

[1] Nur dann, wenn die Wasserproben sogleich nach ihrer Gewinnung untersucht wurden. — Siehe III. Abhandlung über das östliche Mittelmeer (1893).

Von den wässerigen Auszügen der beiden stark salzigen Sandproben reagirte (gegen Phenolphtaleïn) der eine etwas stärker alkalisch als gewöhnliches Meerwasser, der andere (der des Sandes aus 2 *km* Entfernung vom Strande) war neutral. Von den beiden nur Spuren von Salzen enthaltenden Sandproben gab die aus 4 *km* Entfernung vom Strande eine wässerige Lösung, welche viel stärker alkalisch, und die aus 6 *km* Entfernung eine solche, welche nur wenig stärker alkalisch reagirte als gewöhnliches Meerwasser. Locale Verwitterungen von Gesteinstheilchen mögen zum Zustandekommen letzterer Unterschiede beigetragen haben. —

Südwestlich von der Stadt Suez befindet sich der steile, in der Richtung des Golfes von Suez und der Hochsee des Rothen Meeres, nämlich von NNW zu SSO verlaufende Abhang des Ataka-Gebirges. Würde sich das Gebirge gegen SSO fortsetzen, so würde es annähernd in die Mitte der Golfbreite fallen. In dem schmalen und kurzen Raum zwischen seinem südlichsten Theile und dem nördlichsten Theile der ziemlich gerade verlaufenden Ostküste des Golfes von Suez liegt die Bucht von Suez.

Am Vormittag des 29. März 1896 wurde der untere Theil des Abhanges und sein schmales Vorland dort abgegangen,[1] wo das Wasser der Bucht von Suez am nächsten heranreicht.

In der ca. 1000 Schritte breiten Ebene zwischen dem Fuss des Gebirges und dem Meeresstrand werden in nächster Nähe des letzteren Steine gebrochen, und zwar besonders im Sommer, da im Winter das Meerwasser die niedrigeren Theile der Bruchstellen bedeckt, umsomehr als landein öfters auch Vertiefungen ausgehoben worden sind, welche unter die Meereshöhe hinabreichen. Das harte, poröse, theils breccientheils conglomeratartige Gestein besteht aus hellen und dunklen Steinchen, aus Muschelschalen und Korallenstückchen, welche durch ein feines und grobes, sich zumeist aus Fragmenten von Muschelschalen und Korallenskeletten zusammensetzendes, erhärtetes Pulver verkittet sind. An den Aussenflächen des Gesteines hafteten manchmal kleine Gyps-

[1] Der Gouverneur von Suez stellte Bedeckungsmannschaft zur Verfügung.

krystalle, einen dünnen, glänzenden Überzug bildend. Zur Untersuchung wurden nur Stücke verwendet, welche mit dem Hammer derart herausgeschlagen worden waren, dass sie nur frische Bruchflächen aufwiesen. Solche Stücke wurden später in einer Reibschale weiter zerschlagen. Das die Steinchen und grösseren Muschelschalen Verbindende zerfiel dabei leicht. Steinchen, Muschelschalen etc. wurden möglichst vollkommen entfernt, und dann das feinkörnige Verbindende pulverisirt. Das so erhaltene Pulver wog beiläufig halb so viel als die Gesteinsstücke vor dem Zerschlagen.

25 *g* dieses Gesteinspulvers wurden mit 180 cm^3 ausgekochten Wassers bei Zimmertemperatur behandelt, wobei noch etwas, durch blosse Verdunstung von Meerwasser zur Abscheidung gekommener Gyps ungelöst blieb. Es wurde deshalb eine kleine Menge des Pulvers mit viel Wasser vollkommen extrahirt. Die Untersuchung der beiden wässerigen Lösungen ergab, dass im Gesteinspulver 0·47% Cl und 1·10% Salz (Abdampfungsrückstand, bei 175° getrocknet) enthalten waren. Bei vollkommener Extraction enthielt die wässerige Lösung doch nicht viel mehr Gyps als das Meerwasser, denn es kamen darin auf 100 Theile Chlor nur 234 Theile »Salz«[1]. Die zuerst bereitete wässerige Lösung reagirte viel weniger alkalisch als Meerwasser und gab eine relativ sehr starke Reaction auf salpetersaure Salze.

Das mit Wasser bis zur vollständigen Auflösung des Gypses gewaschene und dann bei 100° getrocknete Gesteinspulver bestand zumeist aus kohlensaurem Kalk (81·55%). Daneben waren 12·50% Magnesiumcarbonat. Es kamen also auf 100 Moleküle $CaCO_3$ nur 18 Moleküle $MgCO_3$. In heisser Salzsäure hatten sich ferner 0·36% Al_2O_3, 0·22% Fe_2O_3, 0·027% MnO und 0·33% SO_3 gelöst. Die letzte Zahl zeigt die Menge der in Form von basischen Sulfaten (von Eisenoxyd, Thonerde, Magnesia) im Gestein vorhandenen Schwefelsäure an. Sowohl in Salzsäure, als auch in kochender Sodalösung, welche sich ganz schwach gelbbraun färbte,

[1] Im Meerwasser kommen auf 100 Theile Chlor 181 Theile Gesammtsalz.

waren 3·42% unlöslich; es waren theils graubraune Flocken, theils fein krystallisirte glänzende Quarztheilchen.

Eine grössere Menge des Gesteinspulvers wurde, um unlösliche oxalsaure Salze zu zerlegen, mit concentrirter Sodalösung gekocht. Diese Auskochung gab beim Ansäuern einen starken, gallertartigen Kieselsäure-Niederschlag. Von Oxalsäure (wasserfrei) wurden nur 0·004% gefunden. Der Goldgehalt betrug höchstens 0·00008%, der Gehalt an Nickel und an Kupfer höchstens 0·00067 und 0·00013%.

Wegen des Gehaltes an organischen Substanzen und an Eisenoxydulverbindungen wurde von dem nicht mit destillirtem Wasser gewaschenen Gesteinspulver 0·1% Sauerstoff aufgenommen. Bei der Destillation mit Wasser und Magnesia wurden 0·0135 und bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium 0·0015% Ammoniak gewonnen. Es kommt also auf einen Theil des fertig vorhandenen Ammoniaks nur 0·1 Theil bei der Oxydation entstehendes. Damit ein Molekül Ammoniak entstand, mussten 35 Moleküle Sauerstoff zugeführt werden.

In der Nähe der Landungsstelle bildet ein älterer, aufgelassener Steinbruch, welcher für den Bau der Hafenanlagen am Südende des Suezcanales benützt worden war, den untersten Theil des eigentlichen Gebirgsabhanges. Während die oberen Theile des Abhanges aus mächtigen horizontalen oder fast horizontalen Schichten bestehen, sind hier unten nur undeutliche Anzeichen einer Schichtung vorhanden. Versteinerungen, Muschelschalen u. dgl. fehlen hier, in den höheren Lagen dieses Abhanges und in fast allen übrigen besuchten Gebirgen um das Rothe Meer ganz oder fast ganz. Es ist wahrscheinlich, dass vorhanden gewesene Muschelschalen etc. wegen eingetretener Lösung unter gleichzeitigen chemischen Änderungen oder ohne solche verschwanden, oder derart verändert wurden, dass sie nicht mehr zu erkennen sind.

In diesem Steinbruch war stellenweise die Aussenfläche des Gesteines mit einer weissen, ca. 1 *mm* dicken, krystallisirt aussehenden Kruste bedeckt. Im Innern des Gesteines kamen beim Zerschlagen eben so dünne oder wenig dickere, blättrige Lagen zum Vorschein, welche dasselbe Aussehen hatten und

anscheinend die Ausfüllung ehemaliger Gesteinssprünge darstellten. Zum Theil unter dem Einfluss des hier zwar sehr seltenen Regenwassers mag in Folge Lösung und Wiederabscheidung diese an sich unbedeutende Stoffzufuhr und Gesteinsbildung stattgefunden haben. Sowohl die blätterigen Lagen im Inneren des Hauptgesteines als auch die von den Steinbrucharbeitern vor einigen Jahren blossgelegten Gesteinslamellen, welche jetzt den Eindruck von Krusten machen, liessen sich durch Daraufschlagen mit dem Pistill vom Hauptgestein abtrennen. Sie schmeckten nicht salzig, enthielten nur Spuren von Gyps, ganz wenig Magnesiumcarbonat und bestanden zumeist aus kohlensaurem Kalk. Zum Theil kann in ihnen die Substanz ehemaliger Muschelschalen u. dgl. vorliegen.

Vom hell-gelblichgrauen, sehr harten Hauptgestein hatte nur ein Theil der Bruchflächen einen salzigen Geschmack. Nach dem Zerschlagen in kleine Stücke wurden von diesen solche ohne weisse Lagen von kohlensaurem Kalk ausgesucht und gepulvert.

Gyps war nur in ganz geringen Mengen darin, so dass für 25 *g* des Pulvers 220 cm^3 Wasser genügten, um alles Lösliche zu entfernen. Die Untersuchung der Lösung ergab, dass im Gesteinspulver 0·04% Chlor und 0·14% Gesammtsalz (bei 175° getrocknet) enthalten waren. Es kamen also auf 100 Theile Chlor 350 Theile Salz, welches Verhältniss ziemlich bedeutend von dem für Meerwasser charakteristischen abweicht. Die Lösung hatte viel stärker alkalisch reagirt als Meerwasser und nur eine ganz schwache Salpetersäurereaction gegeben. Der Abdampfungsrückstand der Lösung stellte ein amorphes Häutchen dar, welches beim Erhitzen auf dem Platinbleche verkohlte.

Die Zusammensetzung des mit Wasser gewaschenen Gesteinspulvers näherte sich der des Dolomites. Neben 55·53% $CaCO_3$ waren 41·96% $MgCO_3$. Auf 100 Moleküle des ersteren kamen 90 Moleküle des letzteren. Die gefundene Kohlensäure (Bestimmung aus dem Gewichtsverlust mit heisser Salzsäure) genügte übrigens nicht für die gesammte Menge der alkalischen Erden. 1·55% MgO waren darnach als Silicat

vorhanden. Als in einer in kochender, fast concentrirter Salzsäure löslichen Form zugegen haben sich ferner 0·08% Al_2O_3, 0·07% Fe_2O_3, 0·008% MnO und 0·024% SO_3 gezeigt. In Salzsäure und Sodalösung unlöslich waren nur 0·14%.

Von Oxalsäure fanden sich 0·0049 und von Gold höchstens 0·00011%.[1] Nickel und Kupfer waren nicht vorhanden.

Von Ammoniak waren 0·007% fertig vorhanden und entstanden 0·0005% bei der Oxydation der organischen Substanzen. Es kamen also auf einen Theil des ersteren nur 0·07 Theile des letzteren. Um ein Molekül Ammoniak zu bekommen, mussten 43 Moleküle Sauerstoff zugeführt werden. Es wurden nämlich 0·04% Sauerstoff aus Kaliumpermanganat aufgenommen.

Beim Aufstieg wurden von der ersten weissen (fast weissen) Schicht des Abhanges gelblich-röthlich-weisse, ziemlich mürbe Steinstücke genommen. Am stärksten röthlich waren die Innenflächen der andeutungsweise vorhandenen Risse (Flächen leichterer Spaltbarkeit). Das specifisch leichte Gestein gab ein lockeres Pulver,[2] welches etwas röthlicher war als das Pulver der manche Stellen des Meeresgrundes bedeckenden, zumeist aus kohlensaurem Kalk bestehenden Steinkrusten.

Gyps war nur in sehr geringen Mengen vorhanden, so dass eine kleine Wassermenge hinreichte, alles Lösliche zu entfernen. Die wässerige Lösung war gegen Phenolphtaleïn und Congoroth neutral und gab eine ebenso starke Salpetersäurereaction wie der wässerige Auszug des aus zusammengekitteten Muschelschalen etc. bestehenden Gesteines neben dem Strande. Auf 100 Theile Chlor kamen 310 Theile Salz; es waren nämlich 0·78% des ersteren und 2·42% des letzteren vorhanden.

---

[1] Eine Goldgewinnung wäre bei den auch hier kaum mehr als Spuren betragenden Mengen und bei dem Umstand, dass ihre gleichmässige Vertheilung eine Anreicherung durch Schlämmen des Pulvers ausschliesst, selbstverständlich nicht lohnend.

[2] 7 *g* davon nahmen 6 cm^3 ein, während schon 5 cm^3 des Pulvers des harten Gesteines aus dem ehemaligen Steinbruche am untersten Theil des Abhanges 7 *g* wogen.

Beim Auflösen des mit Wasser gewaschenen und bei 100° getrockneten Gesteinspulvers in warmer Salzsäure besass die sich entwickelnde Kohlensäure einen an Petroleum erinnernden Geruch. Als nachher das in Salzsäure Unlösliche mit Sodalösung gekocht wurde, färbte sich die letztere wegen der Anwesenheit organischer Substanzen gelbbraun.

Die Zusammensetzung der Hauptmasse dieses Gesteinspulvers näherte sich noch mehr der des Dolomites. Es kamen auf 100 Moleküle $CaCO_3$ 94 Moleküle $MgCO_3$, und zwar waren von ersterem 53·9 und von letzterem 42·4% zugegen. 1·34% MgO waren als in Salzsäure lösliches Silicat vorhanden. Als in Salzsäure löslich ergaben sich ferner 0·36% Al_2O_3, 0·17% Fe_2O_3, 0·022% MnO und 0·007% SO_3. 1·49% waren in Salzsäure und Sodalösung unlöslich. Von Gold fanden sich höchstens 0·0001%, von Nickel und Kupfer nicht bestimmbare Spuren. Von Oxalsäure ergaben sich 0·0011%. Die Soda-Auskochung des Gesteinspulvers hatte beim Ansäuern mit Essigsäure einen ziemlich starken, gallertartigen Kieselsäure-Niederschlag fallen lassen.

0·013% Ammoniak waren fertig vorhanden, 0·0005% entstanden bei der Oxydation; auf einen Theil des ersteren kommen also 0·04 Theile des letzteren. Aus übermangansaurem Kalium wurden 0·04% Sauerstoff aufgenommen. 43 Moleküle Sauerstoff entfielen auf ein sich bildendes Ammoniakmolekül.

Ein grosser Theil des Abhanges trägt über thonigen Massen eine, zum Theil aus losen Stücken bestehende Decke von einem porösen Gestein, welches innen hell, fast weiss oder gelblich-bräunlich ist, dagegen aussen einen grauen bis schwarzen manganreichen Belag aufweist. Der letztere ist ebenso dünn wie der für Steinkrusten des Meeresgrundes charakteristische.

Dieses Deckgestein liess sich schwerer als das der fast weissen Schicht, aber leichter als das des ehemaligen Steinbruches zerschlagen und pulvern. An manchen Stellen der Oberfläche haben sich Andeutungen gezeigt, dass im Gestein umgeänderte Korallenskelette (Orgelkorallen) enthalten sind.

Nach der Behandlung mit destillirtem Wasser wurden 0·02% Chlor und 0·48% Salz gefunden. Letzteres konnte nur durch Verwendung von viel Wasser ausgezogen werden, denn es war zumeist Gyps. Auf 100 Theile Chlor kommen 2400 Theile Gesammtsalz. Der erste Auszug, welcher alles mit Ausnahme des Restes von Gyps enthielt, war schwach alkalisch und gab nur eine schwache Salpetersäurereaction.

Der Gehalt an $MgCO_3$ war grösser als in dem Gesteinskitt der Steine aus der unmittelbaren Nähe des Strandes, aber kleiner als in den beiden anderen Gesteinsarten des Abhanges. Es kamen auf 100 Moleküle $CaCO_3$ 72 Moleküle $MgCO_3$. Von ersterem waren 60·28, von letzterem 36·29% vorhanden. Ferner ergaben sich als in Wasser unlöslich und in kochender starker Salzsäure löslich 1·44% MgO, 0·18% Al_2O_3, 0·19% Fe_2O_3 und 0·03% SO_3. Mangan war in dem Deckgestein selbst nur spurenweise vorhanden, der graue bis schwarze Belag enthielt, wie schon gesagt, viel Mangan, und zwar als Superoxyd.

In Salzsäure und Sodalösung unlöslich waren nur 0·25%. Gold, Nickel und Kupfer wurden nicht gefunden. Von Oxalsäure ergaben sich 0·0059, von Ammoniak 0·010%. 0·00009% Ammoniak entstanden bei der Oxydation, d. h. nur 0·009 Theile auf einen Theil des bereits vorhandenen. Bei der Behandlung mit übermangansaurem Kalium wurden 0·03% Sauerstoff aufgenommen; auf ein sich bildendes Ammoniakmolekül kamen 200 Moleküle Sauerstoff.

Die zweite weisse Schicht, bis zu welcher emporgestiegen wurde, ist viel mächtiger als die erste und reich an Gyps, welcher zum Theil ausgedehnte Krystallaggregate bildet. In der weissen Hauptmasse fanden sich rothe Striche, manchmal zeigten sich auch dünne grünliche Lagen.

Ein 300 *g* schweres, schön krystallisirtes Gypsstück war innen fast rein weiss. Die beiden Hauptflächen des plattenförmigen Stückes, sowie alte Spaltflächen waren hellroth. Der Chlorgehalt betrug nur 0·0086%. Der wässerige Auszug reagirte gegen Phenolphtaleïn und Congoroth neutral und gab fast keine Salpetersäurereaction. Es war fast reiner Gyps (mit zwei Molekülen Krystallwasser). Gold und Nickel wurden

nicht gefunden, Kupfer nur in unbestimmbaren Spuren. Von Oxalsäure ergaben sich 0·0063, von Ammoniak 0·009%. Bei der Oxydation bildeten sich 0·0001% Ammoniak, also 0·01 Theil auf einen Theil des bereits vorhandenen. Von Sauerstoff wurden aus Kaliumpermanganat 0·02% aufgenommen oder 100 Moleküle bei Bildung eines Ammoniakmoleküles. —

Am Nachmittag des 29. März wurden die in der flachen Wüste auf der asiatischen Seite der Bucht von Suez, eine halbe Stunde landein gelegenen Mosesquellen besucht. Aus dem Bassin der am stärksten fliessenden Quelle im südlichsten Theil des Palmenhaines wurde Wasser zur Analyse geschöpft.

Das Wasser war schwach kohlensauer. Vom schlammigen Boden des teichartigen Bassin steigen kohlensäurehältige Gasblasen auf. Die reichlich vorhandenen Algen führen dem Schlamm organische Substanzen zu. Von ganz gebundener Kohlensäure wurden auf 1 *l* 28·04 cm^3 (bei 0° und 760 *mm* Druck) gefunden.

In, beziehungsweise für 1000 *g* Wasser ergaben sich 0·546 *g* Ca, 0·081 *g* Mg, 0·065 *g* K, 1·06 *g* Na, 0·075 *g* CO_3 (ganz gebunden), 0·013 *g* SiO_3, 2·33 *g* Cl, 0·396 *g* SO_4 und 5·674 *g* Sulfat-Rückstand.

Auf 100 Theile Chlor kommen 23·44 Theile Ca, 3·49 Theile Mg, 2·78 Theile K, 45·53 Theile Na, 243·73 Theile Sulfatrückstand, 3·22 Theile CO_3, 0·578 Theile SiO_3 und 17·01 Theile SO_4. Vergleicht man diese Zahlen mit den für das Meerwasser charakteristischen,[1] so zeigen sich trotz der im Quellwasser gelösten grösseren Kalkmengen beim Sulfatrückstand, Kalium, Natrium und bei der Schwefelsäure ähnliche Verhältnisszahlen zu Chlor.

Auf 100000 Atome Chlor kommen im Quellwasser 20775 Atome Ca, 5156 Atome Mg, 2523 Atome K, 70021 Atome Na, 1904 Atomgruppen CO_3, 270 Atomgruppen SiO_3, 3279 Atomgruppen SO_4, im Ganzen 124406 basische und (Chlor einbezogen) 116906 saure Valenzen, ferner im Ganzen (Chlor einbezo-

[1] Auf 100 Cl: 2·17 Ca, 6·74 Mg, 2 K, 55·37 Na, 216·1 Sulfat-Rückstand, 0·38 CO_3, 13·91 SO_4.

gen) 206928 Atome und Atomgruppen.[1] Auch hier zeigt sich die theilweise Übereinstimmung mit den für Meerwasser charakteristischen Zahlen. Es sieht aus, als ob das einst in Meerwasser gelöste Salzgemisch durch locale Abscheidungen und Wiederauflösungen Veränderungen erlitten hätte, welche sich bis zu einem gewissen Grade gegenseitig aufheben. Die zuviel gefundenen basischen Valenzen deuten auf organische Säuren hin, welche zum Theil oder zumeist erst im Schlamm des Quellbassin entstanden sein mögen. —

Am 5. März 1896 Morgens war »Pola« vor dem Ras Mallap der Westküste der Sinaïhalbinsel vor Anker. Bei Gelegenheit der ohne günstigen Erfolg ausgeführten Suche nach einem für die Zelte zu den Landbeobachtungen geeigneten Platze hat Herr Siebenrock von einer der aus Höhlen hervorkommenden heissen Quellen[2] am Fuss des Djebel Hammam Faraûn (Berg des Pharaonenbades) Wasser geschöpft. An Bord betrug die Wassertemperatur noch 42°C. Die Temperatur der Quelle dürfte 70° gewesen sein, und es hatte sich dort ein schwacher Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar gemacht.

Es ergab sich, dass in einem Liter des Wassers, welches gegen Lakmus neutral reagirte, 22·67 cm^3 ganz gebundener Kohlensäure und 3·9 cm^3 Ammoniak (= 0·0032 g NH_4) vorhanden waren. Beim Kochen mit übermangansaurem Kalium wurden 6·89 cm^3 Sauerstoff aufgenommen und 0·65 cm^3 Ammoniak, also zwei Zehntel des fertig vorhandenen, gebildet. Bei dieser Ammoniakbildung kamen auf ein Molekül Ammoniak nur 11 Moleküle Sauerstoff.

In 1000 g Wasser waren 1·209 g Ca, 0·329 g Mg, 0·116 g K, 3·847 g Na, 0·06 g CO_3, 0·056 g SiO_3, 8·836 g Cl und 0·836 g SO_4. Der nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure erhaltene Sulfatrückstand wog 17·878 g. Nach dem bei 17·5°

[1] Im Meerwasser kommen auf 100000 Atome Chlor 5140 Atomgruppen SO_4, 220 Atomgruppen CO_3, 150 Atome Br, 85140 Atome Na, 9950 Atome Mg, 1920 Atome Ca, 1810 Atome K, 110690 basische und 110870 saure Valenzen, 204330 Atome und Atomgruppen.

[2] Über diese Quellen im Allgemeinen und insbesondere über eine knapp am Strande entspringende spricht Russegger, Reisen in Europa, Asien und Afrika, Bd. III, S. 25 (1847).

1·01134 betragenden specifischen Gewicht des Wassers waren 1·5% Salz zugegen, fast halb so viel als im Meerwasser.

Auf 100 Theile Chlor kommen 13·68 Theile Ca, 3·73 Theile Mg, 1·32 Theile K, 43·54 Theile Na, 202·34 Theile Sulfatrückstand, 0·68 Theile CO_3, 0·64 Theile SiO_3 und 9·46 Theile SO_4.

Auf 100000 Atome Chlor kommen 12125 Atome Ca, 5506 Atome Mg, 1194 Atome K, 66957 Atome Na, 401 Atomgruppen CO_3, 298 Atomgruppen SiO_3, 3492 Atomgruppen SO_4, 71 Atomgruppen NH_4, 103 484 basische und (incl. Cl) 108 382 saure Valenzen, im Ganzen (incl. Cl) 190 044 Atome und Atomgruppen.

In diesem Quellwasser kann die im Vergleich zu Meerwasser grosse Calciummenge zum Theil auf eine stattgefundene Auflösung von Gyps oder Anhydrit zurückgeführt werden, wenn man annimmt, dass vorher Schwefelsäure, z. B. durch Reduction zu Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefeleisen, entfernt worden ist. Das Überwiegen der Chloratome, für welches zwar die an einer kleinen Wassermenge ausgeführte titrimetrische Chlorbestimmung ein nicht ganz verlässliches Mass abgibt, deutet darauf hin, dass ein Theil des Calcium als Chlorid vorhanden ist. In dieser Beziehung, sowie in der näherungsweisen Übereinstimmung bei den Kalium- und Natriumatomen und bei den CO_3-und SO_4-Gruppen zeigt sich eine Ähnlichkeit mit dem im Meerwasser gelösten Salzgemisch. So wie bei der Mosesquelle scheint also auch hier das in der Umgebung des Rothen Meeres so seltene Sickerwasser, welches zuletzt als Quellwasser zu Tage tritt, beziehungsweise die durch dieses Sickerwasser bewirkte Fortbewegung der in Festlandsmassen angetroffenen Salzmengen das Zustandekommen eines von dem Meeressalze vollständig abweichenden Salzgemisches zu verhindern oder wenigstens theilweise wieder rückgängig zu machen. Nur die Menge des Magnesiums, welches zur Dolomitbildung herangezogen werden kann und welches, wenn es dazu verwendet worden ist, nur schwer wieder in Lösung gebracht wird, war in beiden Quellwässern bedeutend verringert.

Die an den Quellenrändern bei den Ausgängen der Höhlungen gesammelten Steine waren von röthlichweissen Krusten überzogen, welche zum Theile aus Gyps bestanden. Auch die Steine selbst waren gypshältig. Ein von Sprüngen durchzogenes, mergeliges Stück, welches kaum salzig schmeckte, zumeist fast weiss oder hellgrau, stellenweise jedoch röthlich, bräunlich und gelblich war, wurde zerschlagen und zerrieben, wobei sich ein schwacher »schwefeliger« Geruch bemerkbar machte. Der wässerige Auszug eines Theiles davon war etwas mehr alkalisch als Meerwasser und gab eine schwache Salpetersäurereaction. Was sich im Wasser gelöst hatte, betrug als bei 175° getrockneter Abdampfungsrückstand gewogen, 0·47%. Von Chlor waren 0·046% zugegen. Auf 100 Theile Chlor kamen also 1022 Theile Salz, während, wenig abweichend vom Meerwasser, im Wasser der benachbarten heissen Quellen auf 100 Theile Chlor 170 Theile Salz und im Wasser der Mosesquelle auf 100 Theile Chlor 200 Theile Salz kommen.

Die Untersuchung des mit Wasser gewaschenen und bei 100° getrockneten Gesteinspulvers ergab 59·35% $CaCO_3$ und 37·07% $MgCO_3$. Es kamen also auf 100 Moleküle des ersteren 74 Moleküle des letzteren, die Umwandlung in Dolomit war, wenn man es so nennen darf, erst zu drei Viertel vollendet. Ferner fanden sich, als erst in heisser Salzsäure löslich, 0·19% Al_2O_3, 0·10% Fe_2O_3, 0·12% MnO und 0·11% SO_3. 0·12% waren in Salzsäure und in Sodalösung unlöslich. Gold, Nickel und Kupfer wurden nicht gefunden, von Oxalsäure ergaben sich 0·0027, von Ammoniak 0·013%. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium entstand fast kein Ammoniak, nämlich nur 0·00005% oder 0·004 Theile auf einen Theil fertig vorhandenen Ammoniaks. Aufgenommen wurden 0·03% Sauerstoff. Bei der Bildung von einem Molekül Ammoniak wurden 333 Moleküle Sauerstoff verbraucht. —

Zwischen den Sherm Sheich und Scherm ul moiya genannten Buchten nordöstlich von Ras Mohammed, der Südspitze der Sinaï-Halbinsel, liegt ein Hügel, welcher aus unregelmässig geschichteten rothen und gelbgrauen salzhaltigen

Thonmassen besteht. Auch die abgetrennten und mitgenommenen Stücke zeigten derart verschieden gefärbte Theile durch einander. Die Stücke liessen sich sehr leicht zerdrücken und pulvern.

Das erhaltene ziegelrothe Pulver war etwas feucht, weshalb es bei 100° getrocknet wurde. Es war ebenso locker wie das der ersten weissen (fast weissen) Schicht des Abhanges des Ataka-Gebirges; 7 *g* nahmen 6 cm^3 ein. Der wässerige Auszug eines Theiles des Pulvers reagirte gegen Phenolphtaleïn und Congoroth neutral und gab eine ziemlich starke Salpetersäurereaction. Das Pulver bestand zu 4·54% aus wasserlöslichem Salz und zu 2·53% aus Chlor. Auf 100 Theile des letzteren kommen also 179 Theile Salz, d. h. fast genau ebenso viel wie im Meerwasser. Der bei 175° getrocknete Abdampfungsrückstand zerfloss an der Luft. Es war etwas mehr Magnesium- und Calciumchlorid als im Meerwasser zugegen.

3 *g* des mit Wasser gewaschenen und wieder bei 100° getrockneten Pulvers wurden so wie sonst mit starker Salzsäure behandelt. Nach viertelstündigem Kochen waren im weissen sandartigen Rückstand einige schwarze Punkte zu sehen. Carbonate fehlten fast vollkommen. Es wurden nur 0·51% Kohlensäure gefunden. Als in Salzsäure löslich ergaben sich 1·53% CaO, 0·54% MgO, 5·40% Al_2O_3, 2·62% Fe_2O_3, 0·06% MnO und 0·03% SO_3.

Nach der Behandlung mit Salzsäure wurde der Rückstand mit Sodalösung gekocht, wobei 11·25% Kieselsäure in Lösung gingen. Das in Salzsäure und in Sodalösung Unlösliche machte 75·43% aus, worunter 67·99% Kieselsäure waren.

Von allen untersuchten Bodenproben der Wüstenlandschaften enthielt dieser rothe Salzthon des Südendes der Sinaïhalbinsel am meisten, aber auch nicht viel (0·9% P_2O_5) Phosphorsäure. Etwas weniger fand sich in der gleich zu besprechenden schwarzen Gesteinsdecke eines benachbarten Salzthonhügels.[1] Noch weniger Phosphate waren, nach abnehmen-

[1] Eine seit Langem sich vollziehende Abnahme der Süderstreckung der Sinaï-Halbinsel, d. h. eine allmälige, durch Lösungsvorgänge veranlasste Ver-

dem Gehalt geordnet, im Gestein vom Fuss des Djebel Hammam Faraûn, in den Stücken aus dem ehemaligen Steinbruch am untersten Theil des Abhanges des Ataka-Gebirges, im Gestein aus dem neuen Steinbruch am Strande davor (hier ebensoviel wie in den hellbraunen Krustensteinstücken der Station 86 aus 2190 *m* Meerestiefe), in dem einen grauen bis schwarzen Belag aufweisenden Deckgestein vom Abhang des Ataka-Gebirges und in dem Gestein der ersten weissen (fast weissen) Schicht dieses Abhanges.

Von Oxalsäure ergaben sich in dem rothen Salzthonpulver 0·0054%, von Ammoniak 0·009%. Bei der Oxydation entstand 0·0001% Ammoniak, also 0·01 Theil auf einen Theil des fertig vorhandenen. Aus Kaliumpermanganat wurden 0·03% Sauerstoff aufgenommen. Auf ein entstehendes Ammoniakmolekül kamen 167 Moleküle Sauerstoff.

Mehrere Salzthonhügel in der Umgebung der beiden Buchten nordöstlich von Ras Mohammed tragen, wie schon gesagt, schwarzes Deckengestein. Dasselbe liess sich nur schwer mit dem Hammer zerschlagen und gab dabei Funken. An der Nordwestseite des Sherm ul moiya, etwas landein von dem gegrabenen Beduinenbrunnen, wurden Stücke des bis 0·5 *m* dicken Gesteines zur näheren Untersuchung abgeschlagen. Dieselben besassen ein grosses specifisches Gewicht und zeigten braune und weissliche Einsprenglinge. Stellenweise sass etwas brauner, lehmiger Sand auf. Ebensolcher Sand durchsetzte aderförmig und in Spaltenform die Gesteinstücke.[1] Nach dem Zerschlagen[2] wurden rein schwarze Stückchen ausgesucht

---

tiefung des an die Südspitze der Halbinsel grenzenden Meeres und eine allmälige, zum Theil durch diese Vertiefung bewirkte Abbröckelung der Küsten könnten, weil dem in den Meeresgrund eindringenden und in den Festlandsmassen capillar aufsteigenden Wasser Lösung und Oxydation erleichtert wurden, zu einer in Folge Verdunstung und vollständiger Oxydation auf dem südlichsten Theil der Sinaï-Halbinsel eingetretenen Anreicherung von Eisenoxyd, Mangandioxyd und Phosphaten beigetragen haben.

[1] Dieser Sand war anscheinend auf das schwarze Deckgestein darauf- und in vorhandene Spalten und Sprünge hineingeweht worden.

[2] Bei dem Zerschlagen in kleine Stückchen kamen 1—2 *mm* lange Quarzkrystalle, theils farblos, theils weiss, theils gelblich und röthlich, zum Vorschein. Beim Glühen trübten sich diese Kryställchen. — Wurde ein Stück-

und zerrieben. Es ergab sich ein fast schwarzes, einen Stich ins Rothbraune aufweisendes Pulver.

Der wässerige Auszug eines Theiles des Pulvers reagirte gegen Phenolphtaleïn und Congoroth neutral und gab eine ziemlich starke Salpetersäure-Reaction. Es musste ziemlich viel Wasser verwendet werden, um den ganzen Gyps in Lösung zu bringen. Hernach ergaben sich 0·06% Chlor und 0·92% Abdampfungsrückstand (bei 175° getrocknet). Auf 100 Theile Chlor kommen also 1533 Theile Salz.

Theile des mit Wasser gewaschenen und bei 100° getrockneten schwarzen Pulvers wurden mit rauchender Salzsäure behandelt. Die jodometrische Bestimmung des entwickelten Chlors zeigte 26·85% MnO_2 an. Der in der salzsauren Lösung gefundenen Manganmenge würden 27·21% MnO_2 entsprechen. Es ist also fast das ganze Mangan in der Form von Braunstein vorhanden.

In heisser Salzsäure lösten sich ferner 1·56% CaO, 0·93% MgO, 1·97% Al_2O_3, 1·19% Fe_2O_3 und 0·006% SO_3. Kohlensäure war nicht zugegen.

Nach dem Kochen mit Salzsäure waren 1·91% in kochender Sodalösung lösliche Kieselsäure vorhanden. Das in Salzsäure und in Sodalösung Unlösliche betrug 61·17%, von welchen 59·83 aus Kieselsäure bestanden.

Gold, Nickel und Kupfer wurden weder in diesem schwarzen Gestein, noch in dem rothen Salzthon des benachbarten Hügels angetroffen.

Von Oxalsäure ergaben sich 0·0045 und von Ammoniak 0·006%. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium entstanden 0·0003% Ammoniak und wurden 0·04% Sauerstoff aufgenommen. Auf einen Theil fertig vorhandenen Ammoniaks kamen 0·05 Theile des bei der Oxydation entstehenden Ammoniaks, auf ein Molekül des letzteren kamen nur 65 Moleküle Sauerstoff. Diese letztgenannte Verhältnisszahl deutet darauf hin, dass bei der im Gestein, beziehungsweise in den darunter befindlichen Festlandsmassen stattfindenden Oxyda-

chen des schwarzen Gesteines mit concentrirter Salzsäure erwärmt, so zerfiel es unter reichlicher Chlorentwicklung in ein weisses, zumeist aus Quarz bestehendes Pulver.

tion relativ leicht Ammoniak entsteht. Dieses Ammoniak begünstigt die Auflösung von Manganoxydul und bereitet so die im Deckgestein unter dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffes erfolgende Braunsteinbildung vor. —

Es erübrigt noch, über eine Anzahl von qualitativen Prüfungen und über sonstige gelegentliche Beobachtungen zumeist geologisch-chemischer Natur zu berichten.

Auf den niedrigen Bodenschwellungen zwischen den Wadiausgängen bei Mersa Halaïb wurden an einigen Stellen Gypskrystalle gefunden.

Südöstlich vom Ras Benas liegt die in den früheren Abschnitten dieser Schrift bereits öfters erwähnte kleine, gebirgige Insel St. Johns, auf welcher im Alterthum Smaragde gegraben wurden. In der Nähe des Strandes, und an einigen Stellen auch weiter oben, sind Theile der Oberfläche weiss von den Entleerungen der vielen hier nistenden Möven (Art Tölpeln). Sonst herrschen, wie bei der Fahrt um die Insel zu sehen war, Braun und Schwarz auf den Höhen und in den Thälern vor. Oben sind manchmal grüne Schichten vorhanden. Am Vormittag des 21. November 1895 stellte sich, was nur selten geschieht, ein Regen ein, welcher mit grosser Stärke zwei Stunden lang anhielt. Nachmittags zu 24stündigem Aufenthalte (»Pola« musste Abends den gefährlichen Ankerplatz verlassen) ans Land gekommen, liess sich weder bei der sofort begonnenen Wanderung am Strande und auf den Inselbergen, noch bei dem auf der kleinen Schutthalde einer engen Schlucht bewerkstelligten Übernachten eine Bodenfeuchtigkeit wahrnehmen. So bedeutend ist das Bestreben der unter der Bodenoberfläche befindlichen Festlandsmassen Wasser aufzusaugen. Öfters sieht man als Decken von Salzthon oder von hellem, verschiedenfärbigem Gestein lavaähnliche Bildungen, anscheinend plattenförmige Abscheidungen aus capillar emporgestiegenen, vorausgeeilten wässerigen Lösungen in verschiedenen Stadien des Entstehens und der Verwitterung.

Eine Stunde landein von dem Landungsplatz bei der Stätte des alten Berenice (Festlandsküste) befindet sich vor einer Doppelreihe hoher Berge ein zerklüfteter Granithügel, welcher vom Flugsand stark corrodirt ist. Der Umstand, dass die Aus-

senseite härter ist als das Innere, hat es mit sich gebracht, dass hinter den äusseren Flächen von den Rändern aus die Granitmassen zum Theil entfernt wurden, wodurch panzerartige Gebilde entstanden. Der nördliche Abhang eines in die Strandebene vorspringenden Berges ist durch den Flugsand der vorherrschenden NNW-Winde förmlich polirt worden.

Vom 29. December 1895 bis 1. Jänner 1896 lag »Pola« in der, vor allen Winden geschützten, Sherm Sheich genannten kleinen Bucht der afrikanischen Küste nördlich von Berenice. In einer halben Stunde Entfernung vom Strande erhebt sich dunkles, zumeist braunes, quarzreiches Urgebirge. Zwischen beiden befinden sich mehrere weisse oder fast weisse Hügelstreifen, durch Thäler und Schluchten, die parallel zur Strandlinie verlaufen, getrennt. Von der Bucht aus führt ein gerades Thal, alle diese Hügelstreifen durchbrechend, zum Ausgang einer von hohen steilen Wänden gebildeten, sich fortwährend windenden Thalschlucht, in welcher man, nur ganz wenig ansteigend, das Urgebirge durchschreiten kann, eine von formenreichen Bergen umsäumte, grünbewachsene Ebene erreichend. In derselben sind die langstacheligen Akazien nicht niedrig und auch nicht fahnenartig gegen SSO gewachsen, wie es in den Wüsten an den Ufern des Rothen Meeres der Fall ist, wo sie stellenweise, manchmal in Begleitung einer spärlichen, aber mannigfachen Kräutervegetation [1] vorkommen und wo der letzteren ebenfalls stark variirende Käferarten beigesellt sind. In dem zu der engen Thalschlucht des Urgebirges führenden ziemlich breiten Thal ist aus dem nordnordwestlich gelegenen Hügelland stammender Flugsand an den SSO-Seiten von Tamariskenstauden abgelagert. Von der nördlichen Thalwand springen stellenweise bis 5 und mehr Meter hohe Sandwehen [2] vor, welche zum Theil ebenfalls gegen SSO gerichtet

[1] Manche Wüstenpflanzen haben oberhalb des Bodens Wasserbehälter mit fettigen Zellwänden.

[2] Der »Denkschriften«-Ausgabe dieser Abhandlung sind fünf Tafeln mit 10 Strand- und Wüstenbildern beigefügt. — Copien meiner sämmtlichen photographischen Aufnahmen aus den Wüstengebieten an den Rändern der nördlichen Hälfte des Rothen Meeres befinden sich im geographischen Institut (Prof. Penck) der Wiener Universität.

sind, zum Theil jedoch wegen des Anprallens und Abgelenktwerdens des NNW-Windes an Felswänden mit ihren scharfen Kämmen etwas von dieser Richtung abweichen. Auch in die dem Meere zugekehrten Theile des Urgebirges ist heller Flugsand gelangt, wo er nun stellenweise Abhänge, Bergsättel und Thalsohlen bedeckt.

Die weisse oder helle, von NNW gegen SSO verlaufende Furchen aufweisende Hügellandschaft, deren südlicher Theil nach verschiedenen Richtungen begangen wurde, ist reich an Gyps.

Zumeist wurde er als gypsreicher Kalkstein und als Decke von Salzthon angetroffen. Die Dicke der Decken schwankte zwischen wenigen Centimetern und mehreren Metern. Gypskrystalle, manchmal mehrere Decimeter lang, sind anscheinend, wenigstens an manchen Stellen unter dem Einfluss des spärlichen Regenwassers, nach Auslaugung gypsreichen Kalksteines entstanden. Wegen solcher Auslaugung, noch mehr jedoch wegen der Wirkung des Windes und des Flugsandes verlaufen die Ränder der gypsführenden Decken meist sehr unregelmässig, weisen Spalten auf und sind oft geborsten. Anhäufungen von Eisenoxyd färben einzelne Theile der gypsführenden oder fast nur aus Gyps bestehenden Massen roth. Die oberste Lage der Decken ist in sehr wechselndem Maasse, stellenweise unter Anhäufung von Braunstein erhärtet, so dass sie bis zu einem gewissen Grade einen Schutz für die darunter befindlichen Massen bildet. Der zungenförmige Vorsprung eines Hügels weist, besonders an der Nordseite unter einem solchen manganreichen, an den Rändern zum Theil nach abwärts gebogenen, zum Theil abgebröckelten Deckenbelag viele horizontale, Centimeter bis Decimeter dicke Schichten auf, welche sich zumeist aus Aggregaten 1—4 *cm* langer, säulenförmiger Gypskrystalle zusammensetzen. Anderwärts zeigten die aus den erdigen und steinigen Gypsmassen entstandenen Krystalle die Form von Marienglas. Blättchen von diesem bedeckten auch einzelne Stellen der Niederungen zwischen den gypsführenden Hügeln, welche Niederungen trotz des Salzgehaltes des Bodens nicht ganz der Vegetation entbehrten (ab und zu an Alpenrosen erinnernde

Büsche, rosa und weisslich blühend). Ganz nahe bei der kleinen, runden Bucht fanden sich Sandsteinplatten über lehmigem Sand, welche, jetzt nebeneinander und in verschiedenen, gegen die Bucht zu sich verringernden Höhen lagern oder hohl liegen, anscheinend einst den Deckenbelag eines Gypshügels gebildet haben und allein übrig geblieben sind. An anderen Stellen wurden bis zu einer Höhe von 30 *m* und mehr über dem Meere Andeutungen von in den Deckenbelägen festgewachsenen Korallenstücken vorgefunden, und zwar am häufigsten in jenem, ebenfalls dem Meeresstrand parallel laufenden Höhenzug, welcher von allen weissen oder hellen am weitesten vom Meere entfernt und am höchsten ist, an das Urgebirge grenzt oder von diesem nur durch das letzte der parallelen furchenartigen Thäler getrennt ist.—

Am 2. Jänner 1896 wurde etwas weiter nördlich die Mersa (Ankerplatz) Dhiba angelaufen, eine jener Einbuchtungen, welche, im Vergleich zu den Sherm's weniger kreisrund gestaltet, auf der Seeseite keine oder nur eine geringe gegenseitige Annäherung der Strandstreifen aufweisen, also offener sind. Mersa Dhiba liegt vor einer weiten Thalniederung, in deren mittlerem Theile sich ein schwarzer conischer Hügel befindet. Letzterer wies eine Stein- und Geröllschicht über Sand und Salzthon auf.[1] Sand und Salzthon waren auch hier zum Theil weggeblasen und weggeschwemmt worden, so dass die Steindecke stellenweise überhing oder eingestürzt war. Gegen Norden bildet Kalkstein mit stellenweisen Korallen-einschlüssen die plateauartige Decke von Salzthonhügeln. Weiter landein fand sich am Südrand der Thalniederung über Salzthon eine Lage von, theilweise in grosse Blöcke zerbrochenem Sandstein. In der Nähe dieser Sandsteine wies der steile Nordabhang der Thalniederung über einander gelagerte Schichten von gelblichem und rothem salzigem Lehm und von dolomitischem, eisenhältigem und gypsführendem Sandstein auf. In der Thalniederung selbst war

[1] Das Salz (zumeist Chlornatrium) zeigt sich zum Theil in 5—10 *mm* dicken Lagen von Krystallaggregaten. Gegen das Meer zu abfallend, weisen diese Salzlagen im Maximum einen Neigungswinkel von 45° auf.

der Boden streckenweise mit Salz bedeckt und mitunter vom letzten Regen noch feucht. An den ersteren Stellen hat anscheinend das oberflächlich eingesickerte Regenwasser eine theilweise Auslaugung von Salz bewirkt, welcher Auslaugung bei der Verdunstung des Wassers die Salzabscheidung gefolgt ist. In den Salzthonhügeln südlich von der Thalniederung zeigten sich Schichten von gelblichem und röthlichem Lehm mit Sandstein oben. Spalten des Salzthones sind mit Gyps ausgefüllt. Eine ca. 5 *cm* dicke, fast horizontale Lage von schön krystallisirtem Gyps war stark gekrümmt und verworfen, besonders dort, wo sie sich im Gesteinsschutt befand, fiel jedoch vorwiegend gegen das Meer zu ab.—

Bei der Stadt Koseïr mündet ein bedeutenderes Thal, als Ende eines Thalsystemes. Im Herbste (Ende October 1895) war der Thalboden vollkommen trocken gewesen, im Winter (Mitte Jänner 1896) war ein weites Gebiet des Thalbodens feucht und stellenweise mit Salz bedeckt. Ende November hatte eine Überfluthung mit Regenwasser stattgefunden, welches zum Theil in Gruben und durch Dämme zurückgehalten worden war. Schachtartige Brunnen liefern das ganze Jahr aus einer Sandschicht etwas Wasser für kleine Gärten.[1] —

Die beiden kleinen, Koseïr vorgelagerten Brüderinseln sind niedrig und flach. Die kleinere ist nur hellfärbig. Bei der grösseren trägt schwarzes, basaltartig aussehendes Untergrundgestein von unebener Oberfläche eine weisse Decke von Kalkstein mit eingewachsenen Korallenstücken. Die obere Fläche dieses Deckengesteines ist vollkommen eben und parallel der Meeresoberfläche und besitzt von angereichertem Eisenoxyd eine röthliche Farbe.[2] —

Das niedrige Vorgebirge Ras Abu Somer lässt nur Wüsten- und Dünensand erkennen. Wie auch sonst oft, sind am Strande immer oder zeitweise von Meerwasser bedeckte Steinplatten vorhanden, welche aus zusammengekitteten

---

[1] Das Trinkwasser für die Stadt und für die Karawanen nach dem Nilthal wird durch Destillation von Meerwasser gewonnen.

[2] Die Aussenflächen der meisten Küstenberge sind gleichfalls röthlich. Vielleicht rührt der von den alten Hellenen diesem Meere gegebene Name daher.

Muschelschalen, Korallenstücken etc. bestehen. Beim Zerbrechen zeigten sie sich innen fast weiss, während sie aussen von Mangansuperoxyd schwarz waren. Der Gehalt des Inneren an organischen Substanzen machte sich auch dadurch bemerkbar, dass beim Behandeln mit Salzsäure ein zäher grossblasiger Schaum auftrat.

Landein befindet sich ein Hochgebirge (Urgebirge), welches hier, wie öfters am Rothen Meere und anderweitig, in mehreren, zur Längserstreckung des Rothen Meeres parallelen Ketten angeordnet ist. Die dazwischen liegenden Thäler, zum Theil durch Winderosion und durch seitliche Ablagerung von Flugsand, der sich später verfestigen konnte, entstanden, weisen vielleicht darauf hin, dass einst das Meerwasser bei dem Beginn der Bildung des Rothen Meeres eine Rinne eingenommen hat, deren Richtung ebenfalls durch Wirkungen der Luftbewegung bedingt worden war.[1] —

Die dem Golfe von Suez vorgelagerte Insel Scheduan ist in ihrem südöstlichen Theile braun mit schwarzen Flächen und Bändern, dagegen in ihrem nordwestlichen Theile bis zur Kammhöhe weiss und horizontal geschichtet.

In diesem westlichen Theil ist zu unterst eine klüftereiche, stellenweise wie gehoben und dabei geborsten aussehende Hügelreihe mit einzelnen tief eingeschnittenen Schluchten, auf deren Boden Gypsplättchen liegen. In diesen Schluchten und unmittelbar über den Hügeln ist die Steigung nur gering, nimmt dann rasch zu und bleibt bedeutend, manchmal weisse, fast senkrechte Wände bildend, bis zur Kammhöhe.

---

[1] Man könnte ferner annehmen, dass sich früher auch die Rinne des Nilthales, wenigstens in ihren unteren Theilen (bis gegen Chartum) von NNW nach SSO erstreckt habe, und zwar in jener Entfernung von der Rinne des Rothen Meeres, welche jetzt (nahe den Nilmündungen) die kürzeste ist. Das Rothe Meer hätte dann seine Lage und Richtung beibehalten, während das Nilthal an den meisten Stellen, jedoch in sehr verschiedenem Maasse gegen Westen verschoben worden wäre. In zwei charakteristischen Senkrechten auf die Richtung des Rothen Meeres, nämlich in jener, welche durch die Mitte der Längenerstreckung des ganzen Rothen Meeres, und in jener, welche durch die Mitte der Längenerstreckung des Golfes von Suez verläuft, liegen die jetzigen Maxima der Entfernungen zwischen Rothem Meer und Nilthal.

Der ganze Abhang erwies sich als gypshältig,[1] und zwar waren unter der knirschenden, zum Theil krystallinischen Gypsdecke fast nur amorph-erdige Massen zu bemerken. Dieses weisse, nicht sehr harte Gestein brauste in den unteren Theilen des Abhanges mit Salzsäure nicht oder nur ganz schwach. Ein von weiter oben stammendes Stück brauste mehr, während das Gestein des Kammes[2] mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur am meisten Kohlensäure entwickelte. Letzteres Gestein war am reichsten an kohlensaurem Kalk, am ärmsten an Dolomit und enthielt auch nur wenig Gyps. Etwas Eisenoxyd färbte seine Oberfläche ganz schwach röthlich. Ebenso wie in der Hügelreihe am Strande fanden sich auch in bedeutenden Höhen ca. 0·5 *m* dicke Decken von ehemaligem Korallenkalkstein, der jedoch hier in bedeutend grösserem Maasse Umwandlungen erlitten hat. Er bestand zumeist aus zusammengekittetem Lehm mit vielen Muschelabdrücken und -Ausfüllungen (anscheinend recente Formen). Sowohl Muschelausfüllungen, als auch Muschelschalen etc. selbst hatten eine dolomitische Zusammensetzung.[3] Die blossliegenden Aussenflächen von ihnen waren reich an Eisenoxyd und Mangandioxyd. Bei vielen Korallenstücken hatte sich oberflächlich eine schwarze Manganfarbe eingestellt, und waren die Umwandlungen so weit vorgeschritten, dass sich die korallenartige Structur kaum mehr erkennen liess.

[1] Der nordwestliche Theil der Insel liegt im seichten Korallenriffgebiet am Ausgange des Golfes von Suez. Der Reichthum des Meeresgrundes an organischen Stoffen bewirkt daselbst unter Anderem eine Reduction von Sulfaten (Bildung von Schwefeleisen). Wenn hiebei Schwefelcalcium entstanden und dasselbe dann auf dem Wege des capillaren Aufsteigens von Meerwasser in Festlandsmassen mit Luftsauerstoff (verschieden tief im Festlandsboden eindringend) zusammengetroffen ist, so kann sich unmittelbar Gyps abscheiden. Wenn (unter dem Einfluss der Kohlensäure) nicht ein lösliches Sulfid, sondern Schwefelwasserstoff entstanden ist, so ist (neben theilweiser Abscheidung von Schwefel) die spätere Bildung von Schwefelsäure möglich, welche kohlensauren Kalk in Gyps umwandelt.

[2] Herr Linienschiffs-Lieutenant v. Arbesser brachte mir die beiden Stücke von oben herab.

[3] J. Walther, »Die Korallenriffe der Sinaï-Halbinsel« (Abhandl. der mathem.-physik. Cl. d. königl. sächs. Ges. d. Wiss. Bd. *14*, S. 437; 1888) hat analoge Umwandlungen an der Westküste der Sinaï-Halbinsel beobachtet.

Am Südstrande gegen Südosten gehend, konnte ich bei Annäherung an den dunklen, granitischen südöstlichen Inseltheil eine Zunahme der zur Eisen- und Manganabscheidung und zur Bildung von Aluminium- und Doppelsilicaten führenden Umwandlungen von ehemaligem, von Organismen stammendem, kohlensaurem Kalk, welcher unter Anderem ebenso fällend wirken kann wie Baryumcarbonat, wahrnehmen.[1] Zwischen dem weissen, horizontal geschichteten nordwestlichen Inseltheil und dem dunklen, fast schwarzen wildzerklüfteten südöstlichen Theil befindet sich ein braunes Felsgebirge, welches ich bis zur Nordküste überstieg. Auf beiden Seiten des Gebirges ziehen sich enge, manchmal Granitschluchten bildende, etwas Vegetation aufweisende Wadi's zum Meer. In dem südlichen Wadi zeigten sich öfters in Blöcken und Wänden von weissem oder fast weissem Silicatgestein scharfe, mitunter ebene Trennungsflächen von anstossendem grauem und schwarzem, granitischem Gestein. Gegenüber liegende und benachbarte Abhänge von Seitenschluchten waren ebenfalls verschiedenfärbig (braun und schwarz). Röthliches, eisenreiches, granitisches Gestein erwies sich beim Abschlagen der sich blätternden Aussenschichten im Innern als fast weiss. Auf der Sattelhöhe liegen Gypskrystallplatten und Granitblöcke neben einander.

An den Südstrand zurückgekehrt, ging ich längs desselben weiter gegen Südosten und stieg dann im dunklen, zum Theil schwarzen granitischen Gebirge aufwärts, mehrere seiner klüftereichen und zumeist steilen Schluchten verfolgend. Das schwarze Gestein bildet die Decke von braunem Gestein. An etlichen Stellen steiler Abhänge konnte man sehen, dass durch Abstürzen des schwarzen Deckgesteines[2] das braune Gestein zum Vorschein gekommen ist. Auch An-

---

[1] Der südöstliche Theil der Insel ragt aus tiefem Wasser empor. Hier konnten sowohl an ehemaligen organischen Gebilden als auch an Lehm- und Gesteinsmassen andere chemische und physikalische Änderungen und neue Abscheidungen durch capillar aufsteigendes Meerwasser bewirkt worden sein, als im nordwestlichen Theil.

[2] Warme Salzsäure löste Mangandioxyd auf und bewirkte Zerfall in weisse Körnchen von Silicat und Quarz.

deutungen von Neubildung schwarzen, manganreichen Deckgesteines machten sich auf braunem Gestein bemerkbar. Hoch oben waren zwei weisse Adern zu sehen. Sonst waren Risse und Sprünge, welche vielleicht durch das Schwinden von emporgehobenem, lehmartigem Meeresschlamm bei der Austrocknung und langsamen Umwandlung in granitartiges Gestein entstanden sind, ebenfalls mit schwarzem, manganreichem Gestein ausgefüllt. Manche Risse entbehren noch der Ausfüllung, welche anscheinend durch hineingerollten Schutt und durch hineingewehten, von benachbarten Schutthalden stammenden Sand eingeleitet wird. —

Die nordwestlich von der Insel Scheduan im Riffgebiet gelegene Towila-Insel ist niedrig, die benachbarte Jubal-Insel, welche ebenso wie Scheduan an der zum Golf von Suez führenden Jubalstrasse liegt, jedoch durchaus von seichtem Wasser umflossen wird, ist ziemlich hoch und zeigt weisse Abstürze, welche anscheinend aus gypshältigem Kalkstein bestehen.

In dem durch sein Petroleumvorkommen ausgezeichneten Djebel Zeït und in anderen Bergen auf der benachbarten afrikanischen Festlandsküste findet sich auch Schwefel, welcher nach Schweinfurth[1] in den Gypslagen bald äusserst fein vertheilt, bald stellenweise in dichteren Massen auftritt.

Nördlich von den schollenförmigen Gypshügeln bei der tief in das Land einschneidenden Bucht des Djebel Zeït wird die Küste von einem steilen hohen Abhang gebildet. Derselbe ist grau, braun, roth und violett gefärbt und zeigt Schichtungen, von welchen die unteren parallel zum Meeresniveau verlaufen, während die oberen etwas gekrümmt sind. Am nördlichen Ende des Gebirgszuges sind weisse Kuppen und weisse Theile von Abhängen, in welchen sich, wie auch sonst oft im Küstengebiet des Rothen Meeres, ein Nebeneinander von Gyps Eisenoxyd und schwarzbraunem Mangandioxyd be-

[1] Zeitschrift für allgemeine Erdkunde, N. F. *18*, 296 (1865). — Siehe auch Fraas »Aus dem Orient«, I, 191. Stuttgart 1867.

merkbar machte, welche drei Substanzen,[1] mitunter dünne horizontale Schichten bilden.

Fast der ganze Golf von Suez ist von gypshältigen, zumeist geschichteten Gebirgen umgeben.[2] Die Schichten verlaufen horizontal oder weichen nur wenig von der Horizontalen ab. Manchmal hat die Abbröcklung und das Vertragenwerden durch Wind und Regenwasser derart stattgefunden, dass Terrassen entstanden sind. —

Die wiederholten längeren Aufenthalte in Suez boten Gelegenheit zu beobachten, dass in der Ebene nordwestlich von der Stadt bei der Herstellung neuer Rinnsalgräben für den Süsswassercanal dünne Gypslagen zum Vorschein kamen. Lehmwände, und zwar sowohl frisch blossgelegte des Bodens, als auch solche von Lehmmassen, welche erst einige Jahre oder Decennien vorher aufgehäuft worden waren, zeigten einzelne dünne, von Eisen und Mangan theils röthlich, theils bräunlich gefärbte Schichten. Bei Suez, sowie auch bei Ismaïlia konnte eine oberflächliche Erhärtung (Verkittung durch begonnene Gesteinsbildung) der Böschungen von

---

[1] Alle drei vermuthlich durch Oxydationsvorgänge aus dem hypothetischen, capillar aufsteigenden Meerwasser abgeschieden. Während sich auf dem Meeresgrunde wegen des steten Eindringens von Meerwasser nur stellenweise (infolge von Diffusion, an den oberen Flächen der den Schlamm bedeckenden Steinkrusten) und auch da nur in ganz dünnen Lagen Eisenoxyd und Mangandioxyd anreichern, kann es auf dem Festland zu bedeutenderen Ansammlungen kommen, besonders dort, wo vorher unter der Festlandsoberfläche und in den tieferen Lagen des Meeresgrundes durch Schwefelwasserstoff Schwefeleisen, Schwefelmangan etc. abgeschieden worden sind.

[2] Unter der Annahme, dass diese Gypsvorkommen das Ergebniss eines capillaren Aufsteigens von Meerwasser in Festlandsmassen sind, würde der Reichthum des Golfschlammes an organischen Stoffen, beziehungsweise die geringe Tiefe des Golfes das Bedingende sein. — Nach eventuell vor sich gegangenen Änderungen des Golfes (bedeutende Zunahme seiner Tiefe) würde in seinen Grund und in die angrenzenden Festlandsmassen sauerstoffhältiges, schwefelwasserstofffreies Meerwasser eindringen können. Vorher abgeschiedene Schwefelmetalle würden oxydirt, also zu neuerlicher Fortführung in Lösung befähigt werden. Dabei würde die Löslichkeit der Oxydule von Eisen, Mangan etc. bei Gegenwart von Ammoniumsalzen eine Rolle spielen.

Schlammmassen, welche bei der Herstellung des jetzt von Meerwasser erfüllten Schifffahrtscanales ausgebaggert worden waren, wahrgenommen werden. Salzbedeckungen des Bodens, sowie Salzabscheidung in der obersten Bodenschicht wurden sowohl bei Suez als auch sonst in der Nähe des Suezcanales bemerkt. —

In der Wüstenebene nördlich von den Mosesquellen befindet sich ca. 10 *cm* unter der Bodenoberfläche Salz in dünnen Lagen und in Stückchen. In der Nähe sind spärlich fliessende Quellen, welche auf isolirten, mehrere Meter hohen konischen Hügeln entspringen. Diese Hügel sind wahrscheinlich in der Art entstanden, dass der Wüstenwind auf dem feuchten und mit etwas Vegetation bedeckten Erdreich an den Quellrändern und an den Abhängen Flugsand zur Ablagerung brachte. Viel weniger als sonst an den Küsten des Rothen Meeres war hier eine vorwaltende Sandablagerung an den Südsüdostseiten der Hügel wahrzunehmen. Bei einem Hügel dessen Quelle etwas salzreicheres Wasser liefert, hat zur Verfestigung des Sandes abgeschiedenes Salz beigetragen. —

Südlich von dem wegen seiner heissen Quellen schon erwähnten, aus sehr vielen weissen, horizontalen oder fast horizontalen Schichten bestehenden Djebel Hammam Faraûn liegt die kleine Strandebene des Ras Abu-zenima (hier vermuthlich das Lager am »Schilfmeer« der heil. Schrift). Noch weiter südlich tritt ein dem Djebel Hammam Faraûn ähnlich gebauter gypsführender Gebirgszug, dessen Schichten aber zumeist nicht horizontal liegen, sondern etwas gegen Süden abfallen, ebenfalls mit einem steilen Abhang bis knapp an das Meer heran. Während des Vorüberfahrens bei der Strandebene des Ras Abu-zenima waren gegen Osten Berge wahrzunehmen gewesen, von welchen die entfernteren dunkel und die näheren hell und geschichtet sind. Auch bei den fernen Bergen war oben manchmal deutliche Schichtung zu sehen gewesen.

Am 5. und 6. März 1896 wurden von der Strandebene des Ras Abu-zenima aus zwei Touren unternommen. Die eine

führte in einem Wadi gegen Nordosten. Der Boden und die Abhänge waren salzig und stellenweise mit Gypsplättchen bedeckt. Ganz allmälig ansteigend und zumeist zwischen blendend weissen Bergen sich windend, gewährte das Wadi manchmal Einblicke in Seitenthäler, welche bald schluchtenartig, bald breit und amphitheatralisch sind, indem sie terrassenförmig abgestufte Wände aufweisen. Die aus vielen dünnen Lagen bestehenden Schichtungen verlaufen meistens horizontal und sind sowohl im Gypsgebirge als auch, obwohl weniger deutlich, in Lehmhügeln zu sehen. Zwischen weissen und hellen Schichten fanden sich oft röthliche und braune. Besonders an frischen Absturzstellen von Lehmhügeln war eine Abwechslung von hellen und dunklen Schichten zu bemerken, von welchen die dunklen ziemlich hart waren.[1] Lehmmassen zeigten öfters harte und halbharte schwarze, braune und rothe Decken. Einmal war eine steinharte, 5—10 *cm* dicke, manganhältige, fast schwarze Decke beinahe überall in kleine Stücke zerborsten, anscheinend wegen der durch die fortschreitende Erhärtung (Versteinerung) bedingten Zusammenziehungen. Sehr oft sind hier in der Nähe und anderweitig in Küstengebieten und auf Inseln des Rothen Meeres über Salzthon lose neben einander liegende oder zu Breccien verkittete, derartige kleine Stücke (schwarz und färbig) gefunden worden, an den anderen Orten manchmal untermischt mit Muschelschalen und Korallenstücken. Nach zwei Stunden Gehens im Hauptwadi wurde als Thalschluss eine

[1] Hier und anderweitig hat offenbar nicht eine schichtweise Ablagerung auf dem Boden von Wassermassen stattgefunden, sondern es sind anscheinend in verschiedenen Tiefen unter der Festlandsoberfläche Veränderungen und Neuabscheidungen veranlasst worden. Die Tiefe, bis zu welcher atmosphärischer Sauerstoff als Bodenluft oder mit atmosphärischem Sickerwasser eindringt, sowie auch die Tiefe, bis zu welcher Austrocknung stattfindet, sind örtlichen und zeitlichen Änderungen und Schwankungen unterworfen. Dadurch allein, noch viel mehr jedoch durch das Zusammentreffen mit capillar aufgestiegenem Meerwasser, beziehungsweise mit ihm vorausgeeilten wässerigen Lösungen kann es zu schichtenartigen Bildungen innerhalb der Festlandsmassen kommen.

dünn geschichtete Fels- und Bergwand erreicht, welche oben weisse Theile und Schichtenkrümmungen zeigte, unten Andeutungen des zeitweisen Herabfliessens von Regenwasser aufwies.

Am nächsten Tage wurde das nördlich von diesem Wadi gelegene Gebirge, ebenfalls zumeist aus weissen, gypsführenden, geschichteten Bergen bestehend, überschritten. Jenseits liegt unter einer ca. 20 *m* hohen, fast senkrechten Wand ein Palmenhain an einem aus Osten kommenden Bächlein mit schwach salzigem Wasser. Im Thale dieses Bächleins abwärts gehend, hat man links einen schwarzen Berg mit einzelnen, etwas schiefen rothen Schichten. Stellenweise waren rothe Schichten unmittelbar unter dem schwarzen Deckgestein zu sehen. Rechts ragen die weissen Wände des Djebel Hammam Faraûn hoch empor. Der Bach versiegt und das sich verengende Thal krümmt sich gegen Süden. Die vielen, vom Meere aus gesehen horizontalen oder fast horizontalen Schichten des Djebel Hammam Faraûn steigen hier gegen Osten (landein) an (zuerst stark, dann weniger, zuletzt sind sie wieder horizontal). Es ist möglich, dass das Bächlein dieses Thales, sowie andere an der Ostseite des Djebel Hammam Faraûn versiegende das Wasser abgeben, welches im Innern dieses Berges wegen Oxydationsvorgänge und wegen Gypsbildung aus Anhydrit erwärmt wird und dann am Fusse der Seeseite des Berges in Form heisser Quellen zum Vorschein kommt, nachdem es vorher noch mehr mit capillar aufgestiegenem Meerwasser zusammengetroffen ist. — Es wurde dann von dem zur Schlucht verengten Thal abgewichen und über sowie zwischen Lehmhügeln die Richtung zum Ankerplatz des Expeditionsschiffes südlich von der Strandebene des Ras Abu-ze nima eingeschlagen. Rechts lag ein mächtiger schwarzer Berg, mit röthlichen Lagen unter der schwarzen Decke. —

$^3/_4$ Stunden nördlich vom Städtchen Tor (Quarantaine in der flachen Wüste) entspringt am Abhang des gypsführenden Djebel Hammam eine lauwarme Quelle mit ganz schwach salzigem, fast gar nicht nach Schwefelwasserstoff riechendem Wasser, welches zu einem primitiven Bade und

zur Bewässerung eines grossen Palmgartens (Dattelwürste und -Branntwein) dient.[1]

Bei der von Tor aus unternommenen Sinaï-Tour[2] war öfters Gelegenheit zu beobachten, wie schwarze, anscheinend durch Ausfüllung von Spalten und Rissen entstandene Adern in hellem Granit gegen unten schmäler werden und verschwinden. Manchmal waren auch röthliche und rothe Streifen und Lagen im Gestein, welche zuweilen bis zur Thalsohle herabreichten und sich über dieselbe bis zum Kamm der jenseitigen Thalwand erstreckten. Sowohl die schwarzen, als auch die rothgefärbten Adern und Gänge (bei reichlichem Vorhandensein von Sauerstoff entstandene[3] Spaltenausfüllungen) waren gegen Einflüsse der Atmosphärilien widerstandsfähiger, so dass sie stellenweise vorwiegend oder allein übrig geblieben sind. Sandsteinartiges granitisches Gestein war oft nur aussen roth. Die seltenen Bäche des Sinaïgebirges sind reich an Algenvegetation und versiegen in einem mit den Jahreszeiten wechselnden Maasse streckenweise im Sande der Thalsohlen. Besonders an Stellen, welche noch vor Kurzem mit Wasser bedeckt oder wenigstens feucht waren, ist ein nicht unbedeutender Absatz angehäufter Algenkörperchen und damit der von

---

[1] Im Küstengebiet des Rothen Meeres sind warme und heisse Quellen relativ häufig, worauf schon Ferret und Galinier in »Note sur le soulèvement des côtes de la Mer Rouge«, Paris 1847 hinwiesen. — Kalte Quellen gibt es fast keine. Das Wasser gegrabener Brunnen wird bei vielem Schöpfen immer mehr salzig, so dass meistens nach einiger Zeit die Brunnen verlegt werden müssen. — Während unserer Anwesenheit in Tor liess ein französischer Ingenieur auf Wasser für die Quarantainestation bohren. Dabei wurden Salzthon und Lagen gefunden, welche aus durch Gyps verkitteten Sandkörnchen und Muschelschalen bestanden. In 5 *m* Tiefe stiess man auf kaum salzig schmeckendes Wasser (Sickerwasser vom Sinaï-Gebirge), welches gepumpt wurde.

[2] »Mittheilungen des deutsch. und österr. Alpenvereines.« Jahrg. 1897, Nr. 6.

[3] Kurz vor dem Ausgang des Wadi Hebran in die flache Schutt- und Sandwüste el-Kaa befindet sich in einer hohen Felswand eine Spalte, welche unten mit feinem, oben mit grobem und halbgrobem, aus abgestürzten Felsblöcken bestehendem oder von ihnen geliefertem Material ausgefüllt ist. Ein Theil von diesem, besonders das Feine, ist bereits schwarz (manganreich) geworden.

ihnen aus dem Bachwasser aufgenommenen Mineralbestandtheile zu bemerken. —

Die Sinaï-Halbinsel verläuft gegen Süden in das flache, einzelne Felshügel tragende Ras Mohammed. Die aus dem Meer emporragenden Steilwände dieser Hügel sind undeutlich geschichtet, oder, besser gesagt, andeutungsweise sowohl in nicht ganz horizontale, nämlich etwas gegen Osten geneigte Lagen, als auch in darauf senkrechten Richtungen zerklüftet.

Nordöstlich von Ras Mohammed, die (auch hier) Scherm Scheich genannte Bucht anlaufend, sieht man vor dem sich coulissenförmig aufbauenden, von hier aus zackigen Sinaïgebirge Hügel und niedrige Berge. Ein Theil von ihnen ist geschichtet, und zwar senken sich im Westen die Schichten gegen Westen und im Osten gegen Osten. An den Steilwänden dieser Bucht und noch mehr an den der benachbarten, Scherm ul-moiya genannten, haben Felsstürze stattgefunden. Öfters ist von diesen Steilwänden nur die Decke felsig. Sowohl durch dieses Deckengestein als auch durch den darunter befindlichen Salzthon gehende Sprünge lassen baldige neue Abstürze erwarten. Im Osten vom Scherm ul-moiya (gegen den Golf von Akaba zu) wird ein niedriges Plateau von einem zum Theil röthlichen Salzthon mit Steindecke gebildet, welche Steindecke auch hier stellenweise in kleine schwarze und rothe Steine zersprungen ist und manchmal an der Oberfläche schwarz, manganhältig gewordene Korallenstücke einschliesst. —

Um den fast überall, auch knapp bei den Küsten mehr als 500 *m* tiefen Golf von Akaba fehlen gypsführende Gebirge, welche für den Golf von Suez charakteristisch sind und stellenweise auch an den Küsten der Hochsee des Rothen Meeres vorkommen.[1] Nur bei dem südöstlichsten Theil der Küste des

[1] Als Detritus des Urgebirges um den Golf von Akaba sind an den Küsten und in den Thälern (Wadi's) manchmal Anschwemmungen und Sandwehen von reinem oder fast reinem Quarzsand vorhanden. Am Ausgange des Wadi-Systemes bei Naueba (Sinaï-Halbinsel) gibt es weisse und von Eisenoxyd dunkelrothe Quarzsandlagen neben und unter einander, zum Theil unter

Golfes von Akaba zeigten sich vor den hohen arabischen Bergen weisse, stark durchfurchte Hügel, welche vielleicht Gyps enthalten. In ihrer Nähe ist am Ausgange des Golfes das seichte Korallengebiet im Osten und Nordosten der Inseln Tiran und Senafir mit einem an organischen Stoffen reichen Grunde. Sonst sind zu beiden Seiten des Golfes granitische Gebirge, welche immer ganz nahe, oft unmittelbar bis an das Ufer herantreten. Dort, wo das Letztere der Fall ist, weisen die Berge noch mehr Spalten und Risse auf als sonst und als landein (vielleicht desshalb, weil bei fortschreitender Vertiefung des Golfes [1] Bergmassen sich leichter senken konnten). Die Spalten und Risse sind fast immer mit Gestein, und zwar viel häufiger mit schwarzem als mit rothem ausgefüllt. Das Gebirge der Ostküste zeigt weniger solche Adern als das der Westküste. —

Die dem Golfe von Akaba vorgelagerte, in einem ausgedehnten Korallengebiet liegende Insel Senafir hat wieder Gypsvorkommen in gegen Norden abfallenden, zumeist weissen, ab und zu rothen Schichten. Die Decken der betreffenden Hügel sind mangan- und eisenreich und sehr hart, was sie befähigt, stellenweise an den Rändern überzuhängen. Die ebenso oder ähnlich erhärtete, manganhältige Decke von über Wasser gekommenem Korallenkalkstein hat, weil sie gegen die lösende und mechanische Wirkung des Meerwassers widerstandsfähiger ist, zur Bildung einer (ca. 15 *m* vom Nord-

---

Gesteinsschutt. (Das Sinaï-Gebirge ist reich an theils farblosen, theils rothen Bergkrystallen.)

[1] Es könnte ein ehemaliges Flussbett, wie es wahrscheinlich auch beim Marmara-Meer geschehen ist (siehe Abhandlung über dieses Meer, 1895), hier und im Gebiet des jetzt fast 400 *m* unter dem Mittelmeer liegenden, fast 400 *m* tiefen, am West- und Ostrand unmittelbar von hohen und steilen Gebirgen überragten Todten Meeres durch die lösende Wirkung des Wassers vertieft und verbreitert worden sein. Ein Theil des Gelösten (aus Marmara-Meer und Golf von Akaba nicht durch Meeresströmungen in den Ocean Geführten) könnte durch Vermittlung capillar aufsteigenden Wassers in den umgebenden Gebirgen (und in der bis zu einer Höhe von 240 *m* über Mittelmeer und Rothes Meer reichenden Bodenschwellung des Thales zwischen Golf von Akaba und Todtem Meer) zur Wiederabscheidung gelangt sein.

strand der Insel entfernten) tischähnlichen (einen Adlerhorst tragenden) Klippe mit säulenförmigem Fuss geführt.

Weiter südlich von der Einfahrt in den Golf von Akaba liegt nahe bei der arabischen Küste [1] die fast flache, niedrige Noman-Insel mit einer halbkreisförmigen Bucht an der Ostseite. Am Eingang der Bucht treten Salzthonwände mit Steindecken, von welch' letzteren viele Blöcke bereits abgestürzt sind, nahe an das Wasser heran. Landein tritt die Gesteinskante mehr zurück, einer allmälig ansteigenden Sandebene Platz lassend. Das Plateau der Insel fällt gegen Norden allmälig, gegen Westen etwas steiler ab. In der Brandung des Westrandes der Insel sind Lagen von durch kohlensauren Kalk (wohl von Organismen abgesondert) verkitteten verschiedenfärbigen, auch granitischen Gesteinsstücken (wenigstens theilweise vom Deckengestein des Plateau stammend). Gyps wurde auf der Insel nicht gefunden.

Das (wegen des Exportes arabischer Kamele wichtige) Städtchen El Wedsch liegt zum Theil unter und oberhalb einer Lehmwand mit stellenweise überhängender Gesteinsdecke, wie sie für viele Buchten (Sherm's) des Rothen Meeres charakteristisch sind.

Auch bei dem benachbarten, vor Winden geschützteren Sherm Habban sind ebene Gesteinsdecken von Lehmhügeln vorhanden. Etwas nördlich von der Bucht springt eine dünne, Korallenstücke [2] einschliessende Decke sehr stark vor. Die sie tragende sandige Lehmmasse besitzt fast senkrechte Wände und zeigt einige von oben nach unten verlaufende Risse. Der noch mehr sandige Fuss dieses Hügels ist weniger steil und weist einige horizontale weisse Streifen, Anhäufungen von Chlornatrium und wenig Gyps (in den Austrocknungs-

[1] In zeltähnlichen weissen Haufen war hier (Anfangs Februar) längs der Festlandsküste von Beduinen durch Verbrennen natronreicher Wüstenpflanzen gewonnene Soda für den Export nach Suez und Cairo aufgestappelt.

[2] Die Oberflächen der weissen, theils in dem Deckgestein eingewachsenen, theils darauf lose liegenden Korallenstücke sind theils von Eisenoxyd röthlich und roth, theils von Mangandioxyd grau und schwarz.

horizonten) auf. Auch sonst wurde in der Umgebung Gyps, aber immer nur wenig gefunden. Einmal zog sich eine 5 *cm* dicke Schicht von gypshältigem Sandstein durch lockeren, lehmigen und sandigen Kalkstein in der Art, dass der letztere oben in 5 *m*, unten in 3 *m* Mächtigkeit (über der Meereshöhe) vorhanden war. Südlich von der Bucht zeigt unter einer Steindecke mit theils röthlichem, theils schwarzem Belag eine Salzthonwand mehrere Schichten, von welchen eine 1 *cm* dick, dunkelbraun und stark manganhältig ist.

Noch weiter südlich liegt vor der arabischen Küste die gebirgige Insel Hassani, welche wegen etlicher Weideplätze, geheimgehaltener Brunnen am Südoststrand und davor gelegenen guten Ankerplatzes[1] die Heimstätte vieler Perlenfischer ist. Die Ostseite der Insel steigt in einigen niedrigen Terrassen allmälig an. Die Westseite ist steil und buchtenreich. Auf der Kammhöhe des Gebirges wies der unter einer harten Gesteinsdecke befindliche mürbe Kalkstein einen geringen Gehalt an Chlornatrium und Gyps auf.

Zur Kennzeichnung der Trockenheit jener Gegenden sei erwähnt, dass in und bei Jambo, der Hafenstadt von Medina,[2] zur Trinkwasserbeschaffung sehr alte kellerartige Cisternen dienen, welche das auf die darüber und gegen das Gebirge zu befindlichen Weideplätze fallende Regenwasser auffangen,[3] und dass, wie bei Rabugh Gelegenheit war, zu beobachten,

---

[1] Vor der Südostseite der Insel verankert, konnte man hier eine starke, wie überhaupt an der arabischen Küste gegen Norden, beziehungsweise gegen NNW setzende Meeresströmung wahrnehmen.

[2] Von einem arabischen Schriftsteller liegt die Angabe vor, dass im Mittelalter bei Medina ein vulkanischer Ausbruch stattgefunden hat. Ein aus Medina gebürtiger Zollbeamter von Jambo, von dem der arabischen Sprache mächtigen Herrn Linienschiffslieutenant Koss darum befragt, äusserte sich skeptisch über den nach der Tradition vor 800 Jahren stattgefundenen Ausbruch, hob jedoch hervor, dass man an der betreffenden Stelle schwarze, porenreiche und »eisenhältige«, d. h. schwere Bausteine für Medina gewinne.

[3] Während unserer Anwesenheit vor Jambo (Weihnachten 1895) brachte der Regenguss einer Nacht den Jahresvorrath für Stadt und Karawanen. Manche Jahre herrscht Wassermangel.

die spärlichen Getreidefelder mit Erdwällen zur Verhinderung des Abflusses von Regenwasser versehen sind.

Während des ersten Aufenthaltes vor Dschidda, der Hafenstadt von Mekka (Anfangs November 1895) konnten, da noch nicht in Folge einiger starker Regenfälle der Sand der hier ziemlich flachen und erst weit landein von hohen Bergen überragten Wüste durch Feuchtigkeit und durch kümmerliche Vegetation verfestigt worden war, öfters gewaltige Staubwolken wahrgenommen werden. Die Windrichtungen (aus NNW und SSO) waren, wie nahezu immer, parallel zur Längenerstreckung des Rothen Meeres, so dass von dem Staube Nichts oder fast Nichts in das Meer getragen wurde.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	1
Untersuchungsmethoden	4
Sauerstoff	16
Kohlensäure	31
Organische Substanzen	42
Ammoniak	56
Salpetrige Säure	88
Brom	96
Schwefelsäure und Chlor	98
Weitere Bestandtheile der Wasserproben	101
Untersuchung der Grundproben	104
Untersuchungen und Beobachtungen auf dem Festlande und auf Inseln	137

Verzeichniss der Tabellen und Tafeln.

Tabelle I 1—33. Analyse der Meerwasserproben.
» II *a—d*. Originalzahlen, erhalten bei den an Bord ausgeführten Meerwasseranalysen.
» III. Originalzahlen, erhalten bei den in Wien ausgeführten Meerwasseranalysen.
» IV *a—f*. Mineralbestandtheile des Meerwassers, bezogen auf: Chlor = 100.
» V. Mineralbestandtheile des Meerwassers, bezogen auf: Aus spec. Gewicht berechnetes Gesammtsalz = 100.
» VI *a* und *b*. Analyse der Grundproben.
» VII. Originalzahlen, erhalten bei den Analysen der Grundproben.

Tafel I. Karte der nördlichen Hälfte des Rothen Meeres mit den chemischen Beobachtungsstationen S. M. Schiffes »Pola«.
» II. Karte mit Angabe der Tiefenverhältnisse.
» III. » » » » Korallenriffe.
» IV. » des Golfes von Akaba.
» V. » der Suezcanal-Strecke.
» VI. » des Korallengebietes vor Mersa Halaïb an der afrikanischen Küste.

Tabelle I.

1.

Analyse der Meerwasserproben.

Nummer der Station		1	1	1	4	5	5
Datum		16./10. 1895 10^h 30^m a. m.	—	—	17./10. 2^h 10^m p. m.	17./10. 4^h p. m.	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		Hafen von Port Said, am Nordende des Suez-Canales			Suez-Canal, 30 Seemeilen vom Nordende	Mitte des Timsah- (Krokodil-) Sees bei Ismailia	
Meerestiefe in Metern		9	—	—	—	7	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth (aus Grundschlamm)		0	5	9 B	0	0	5
Seetemperatur t in Celsiusgraden		—	—	—	—	—	—
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760 mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	—	—	—	—	—	—
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	—	—	—	—	—	—
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	—	—	—	—	—
	ganz gebundene Kohlensäure	—	—	—	34·03	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	—	—	—	—	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	—	—	—	—	—

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	—	—	0·067	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	15·60	17 12	22·05	28·35	27·98	29·84
	SO_4	1·97	2·30	2 78	3·71	3·83	4·21
	CO_3	—	—	—	0·089	—	—
	Br	—	—	—	—	—	—
	Na	—	—	—	15·644	—	—
	Mg	—	—	—	1·878	—	—
	Ca	—	—	—	0·642	—	—
	K	—	—	—	0·534	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	61·001	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	—	—	0·065	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	51·13	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	1·03903	—	—

Tabelle I.
2.

Nummer der Station		5	6	7	7	7	8
Datum		—	18./10. 1895 8^h a. m.	18./10. 8^h 45^m a. m.	—	—	18./10. 11^h 15^m a. m.
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		Mitte des Timsah- (Krokodil-) Sees bei Ismailia	Nordende des grossen Bittersees	im ersten Drittel des grossen Bittersees			Südende des grossen Bittersees
Meerestiefe in Metern		—	—	10	—	—	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth (aus Grundschlamm)		7 B	0	0	5	10 B	0
Seetemperatur t in Celsiusgraden		—	—	—	—	23·9	—
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760 mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	—	—	—	—	4·11	—
	Sauerstoff berechnet für $t°$ und 1 Atmosphäre	—	—	—	—	4·97	—
	Sauerstoff beansprucht von organischer Substanz	1·68	—	—	—	1·96	1·68
	ganz gebundene Kohlensäure	29·25	—	—	—	22·69	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	0·05	—	—	—	0·10	0·13
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	0·33	—	—	—	0·33	0·55

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		0·057	—	—	—	0·044	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	30·59	31·71	31·33	30·96	32·82	31·71
	SO_4	4·26	4·32	4·32	4·26	4·47	4·11
	CO_3	0·076	—	—	—	0·059	—
	Br	—	0·097	—	—	0·101	—
	Na	16·755	—	—	—	17·672	—
	Mg	1·967	—	—	—	2·092	—
	Ca	0·685	—	—	—	0·709	—
	K	0·582	—	—	—	0·615	—
	Sulfat-Rückstand	65·124	—	—	—	68·730	—
	CO_2 ganz gebunden	0·056	—	—	—	0·043	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	54·69	—	—	—	57·60	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		1·04175	—	—	—	1·04397	—

Tabelle I.

3.

Nummer der Station		9	10	12	12	12	16
Datum		18./10. 1895 $11^h\ 45^m$ a. m.	18./10. 3^h p. m.	25./10. $3^h\ 30^m$ p. m.	—	25./10. $3^h\ 30^m$ p. m.	26./10. $8^h\ 30^m$ a. m.
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		Mitte des kleinen Bittersees	Suez-Canal zwischen Bittersee und Suez	32° 29' 29 37	—	32° 29' 29 37	33° 46' 27 50
Meerestiefe in Metern		—	—	48	—	48	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth (aus Grundschlamm)		0	0	0	48 B	48 L	0
Seetemperatur t in Celsiusgraden		—	—	—	—	—	—
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	—	—	—	—	—	—
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	—	—	—	—	—	—
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	2·24	2·91	2·52	12·32	2·02
	ganz gebundene Kohlensäure	23·88	—	—	—	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	0·16	0·20	0·10	0·49	0·13
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	0·65	0·72	0·65	1·14	0·39

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		0·047	—	—	—	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	29 47	24·88	23·56	24·03	23·75	21·49
	SO_4	3·76	3·28	2·97	3·08	3 08	2 97
	CO_3	0·062	—	—	—	—	—
	Br	—	—	0·068	—	—	—
	Na	15·438	—	—	—	—	—
	Mg	1·939	—	—	—	—	—
	Ca	0·608	—	—	—	—	—
	K	0·565	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	60·623	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	0 046	—	—	—	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	50·92	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		1·03887	—	—	—	—	—

Tabelle I.

4.

Nummer der Station		18	18	18	18	18	22
Datum		26./10. 1895 3^h 30^m p. m.	—	—	—	—	28./10. 4^h 30^m p. m.
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		34° 2' 27° 24' 30"	—	—	—	—	34° 50' 30" 26 10 50
Meerestiefe in Metern		547	—	—	—	—	87
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth (aus Grundschlamm)		0	10	100	547 B	547 L	87 B
Seetemperatur t in Celsiusgraden		—	—	—	21·5	—	22·2
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	—	—	—	2·16	—	4·32
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	—	—	—	5·18	—	5·12
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	—	—	2·41	6·50	1·01
	ganz gebundene Kohlensäure	—	—	—	—	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	—	—	0·07	0·26	0·03
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	—	—	0·20	0·55	0·10

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	—	—	—	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	21·11	20·74	20·74	21·11	21·49	—
	SO_4	2·92	2·97	2·97	2·97	2·97	—
	CO_3	—	—	—	—	—	—
	Br	0·068	0·068	—	—	—	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	—	—	—	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

5.

Nummer der Station		26	27	27	30	33	33
Datum		30./10. 2^h p. m.	30./10. 3^h 30^m p. m.	—	31./10. 2^h 30^m p. m.	1./11. 2^h p. m.	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		34° 32' 26 0	34° 35' 25 58	—	36° 15' 24 25	37° 37' 23 21	—
Meerestiefe in Metern		—	620	—	—	791	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth (aus Grundschlamm)		0	620 B	620 L	100	100	791 B
Seetemperatur t in Celsiusgraden		—	21·5	—	—	—	21·5
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	—	2·49	—	—	—	2·16
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	—	5·18	—	—	—	5·18
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	1·90	1·68	5·04	1·85	1·51	2·18
	ganz gebundene Kohlensäure	24·78	—	—	24·48	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	0·07	0·10	0·16	0·10	0·07	0·07
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	0·23	0·20	0·33	0·20	0·16	0·16

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		0·049	—	—	0·048	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	20·74	20·74	—	20·74	20·74
	SO_4	—	2·92	2·97	—	2·92	2·92
	CO_3	0·064	—	—	0·064	—	—
	Br	—	—	—	—	—	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	0·047	—	—	0·047	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

6.

Nummer der Station		40	42	42	44	44	46
Datum		12./11. 11^h 30^h a. m.	13./11. 6^h 45^m a. m.	13./11. 6^h 45^m a. m.	13./11. 3^h p. m.	—	14./11. 6^h 30^m a. m.
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		39° 4' 21 29	37° 22' 21 27	37° 22' 21 27	37° 5' 21 39	—	38° 19' 22 6
Meerestiefe in Metern		—	700	700	690	—	870
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth (aus Grundschlamm)		0	100	700 L.	690 B	690 L	870 B
Seetemperatur t in Celsiusgraden		—	—	—	21·6	—	21·5
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	—	—	—	2·16	—	2·32
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	—	—	—	5·17	—	5·18
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	3·70	1·85	7·73	—	—	1·74
	ganz gebundene Kohlensäure	25·37	—	25·31	—	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	0·20	0·10	0·49	—	—	0·10
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	0·49	0·20	0·98	—	—	0·16

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		0·050	—	0·050	—	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	23·00	—	—	—	23·00	—
	SO_4	2·97	—	—	—	2·92	—
	CO_3	0·066	—	0·066	—	—	—
	Br	—	—	—	—	—	—
	Ca	0·466	—	—	—	0·480	—
	K	0·462	—	—	—	0·452	—
	Sulfat-Rückstand	47·175	—	—	—	48·539	—
	CO_2 ganz gebunden	0·048	—	0·048	—	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	39·39	—	—	—	40·57	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		1·03007	—	—	—	1·03097	—

Tabelle I.

7.

Nummer der Station		46	47	47	Stationen zwischen der afrikanischen Festlandsküste bei Mersa Halaïb und dem nördlichen Theil des vorgelagerten Korallenriffes	
Datum		—	14./11. 2^h 20^m p. m.	—	17./11. 7^h 15^m a. m.	7^h 30^m a. m.
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		—	38° 32' 30" 22 26 30	—	beim Molo-ende α	20 *m* NO vom Molo-ende β
Meerestiefe in Metern		—	590	—	—	6
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth (aus Grundschlamm)		870 L	100	590 B	0	6 B
Seetemperatur *t* in Celsiusgraden		—	25·5	21·6	27	26·6
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760*mm* Druck auf 1 *l* Meerwasser	Sauerstoff gefunden	—	3·70	1·41	—	4·07
	Sauerstoff berechnet für *t*° und 1 Atmosphäre	—	4·83	5·17	—	4·76
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	7·06	—	—	1·18	1·90
	ganz gebundene Kohlensäure	—	—	—	—	21·49
	fertig vorhandenes Ammoniak	0·33	—	—	0·07	0·07
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	0·49	—	—	0·13	0·20

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	—	—	—	0·042
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	22·62	—	—	—	22·62
	SO_4	2·82	—	—	—	2·77
	CO_3	—	—	—	—	0·056
	Br	—	—	—	—	—
	Ca	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	—	—	—	0·041
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—

Tabelle I.

8.

Nummer der Station		Stationen zwischen der afrikanischen Festlandsküste bei Mersa Halaïb und dem nördlichen Theil des vorgelagerten Korallenriffes		Stationen an den vier Seiten der Sandinsel nördlich von der Nord-Einfahrt zu Mersa Halaïb			
Datum		8h a. m.	—	8h 30m a. m.	—	—	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		400 *m* NO vom Ankerplatz der »Pola«		Weststrand δ	Oststrand ε	Südende ζ	Nordende η
Meerestiefe in Metern		40	—	—	—	—	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth (aus Grundschlamm)		0	40 B	0	0	0	0
Seetemperatur *t* in Celsiusgraden		27·1	27	26·1	26·4	26·3	25·8
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760*mm* Druck auf 1 *l* Meerwasser	Sauerstoff gefunden	—	3·94	—	—	—	—
	Sauerstoff berechnet für *t*° und 1 Atmosphäre	—	4·72	—	—	—	—
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	1·06	1·74	1·29	1·01	1·01	0·95
	ganz gebundene Kohlensäure	—	14·33	1·19	22·39	20·90	25·07
	fertig vorhandenes Ammoniak	0·03	0·07	0·02	0·02	0·02	0·03
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	0·16	0·20	0·13	0·10	0·10	0·16

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	0·028	0·002	0·044	0·041	0·049
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	22·62	21 49	—	—	—
	SO_4	—	2·72	2·77	—	—	—
	CO_3	—	0·037	0·003	0·058	0·054	0·065
	Br	—	—	0·054	—	—	—
	Ca	—	0·472	—	—	—	—
	K	—	0·483	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	47·721	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	0·027	0·002	0·043	0·040	0·048
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	39·93	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	1·03048	—	—	—	—

Tabelle I.

9.

Nummer der Station		Seichtes Wasser über südl.	Tiefes Wasser zwischen d. s. Th. d.	Süd- (Boots-) Einfahrt zu	Zwischen Korallenstöcken bei Vertiefung	In der Vertiefung an der W-Seite des südl.	55
Datum		18./11. 1895 7^h 15^m a. m.	18./11. 8^h 45^m a. m.	9^h a. m.	—	—	19./11. 4^h p. m.
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		Theile des Riffes vor Mersa Halaïb ϑ	Riffes und der Küste bei Mersa Halaïb ι	Mersa Halaïb; beim Südende des Riffes $\varkappa$	an der Westseite des südlichen Rifftheiles λ	Rifftheiles vor Mersa Halaïb μ	$36°$ $45'$ 22 26
Meerestiefe in Metern		—	21	—	2	$3^1/_2$	845
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth (aus Grundschlamm)		0	21 B	0	2 B	$3^1/_2$ B	500
Seetemperatur t in Celsiusgraden		26·6	26·6	26·4	26·8	26·9	21·6
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	—	4·11	—	4·11	4·20	2·09
	Sauerstoff berechnet für $t°$ und 1 Atmosphäre	—	4·76	—	4·74	4·73	5·17
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	0·90	1·29	0·78	1·06	1·06	—
	ganz gebundene Kohlensäure	—	23·88	—	23·28	25·07	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	0·07	0·07	0·10	0·07	0·07	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	0·16	0·13	0·07	0·07	0·10	—

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	0 047	—	0·046	0·049	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	23·00	23·00	23·00	23·00	—
	SO_4	—	2·77	2·77	2·87	2·92	—
	CO_3	—	0·062	—	0·060	0·065	—
	Br	—	0·060	0·060	0·051	—	—
	Ca	—	—	—	—	0·468	—
	K	—	—	—	—	0·423	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	47·611	—
	CO_2 ganz gebunden	—	0·046	—	0·045	0·048	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	39·800	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	1·03038	—

Tabelle I.

10.

Nummer der Station		55	55	57	57	67	67
Datum		—	—	20./11. 1895 6^h 30^m a. m.	—	28./11. 5^h 15^m p. m.	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		—	—	36° 20' 23 16	—	35° 54' 23 46	—
Meerestiefe in Metern		—	—	780	—	900	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		845 B	845 L	780 B	780 L	100	900 B
Seetemperatur t in Celsiusgraden		21·5	—	21·3	—	26·4	21·4
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	2·16	—	2·32	—	4·51	2·66
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	5·18	—	5·20	—	4·77	5·19
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	—	1·40	6·94	—	—
	ganz gebundene Kohlensäure	—	—	—	—	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	—	0·07	0·33	—	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	—	0·13	0·65	—	—

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	—	—	—	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	23·00	—	23·75	—	—
	SO_4	—	2·97	—	2·77	—	—
	CO_3	—	—	—	—	—	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	—	—	—	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17 5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

10.

Nummer der Station		55	55	57	57	67	67
Datum		—	—	20./11. 1895 6^h 30^m a. m.	—	28./11. 5^h 15^m p. m.	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		—	—	36° 20' 23 16	—	35° 54' 23 46	—
Meerestiefe in Metern		—	—	780	—	900	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		845 B	845 L	780 B	780 L	100	900 B
Seetemperatur t in Celsiusgraden		21·5	—	21·3	—	26·4	21·4
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	2·16	—	2·32	—	4·51	2·66
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	5·18	—	5 20	—	4·77	5·19
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	—	1·40	6·94	—	—
	ganz gebundene Kohlensäure	—	—	—	—	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	—	0·07	0·33	—	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	—	0·13	0·65	—	—

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	—	—	—	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	23·00	—	23·75	—	—
	SO_4	—	2·97	—	2·77	—	—
	CO_3	—	—	—	—	—	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	—	—	—	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

11.

Nummer der Station		69	69	70	70	72	72
Datum		29./11. 6^h a. m.	—	29./11. 2^h 5^m p. m.	—	30./11. 6^h a. m.	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		37° 3' 24 4	—	37° 23' 23 41	—	37° 9' 23 6	37° 9' 23 6
Meerestiefe in Metern		725	—	747	—	1150	1150
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		100	725 B	100	747 B	100	1150 B
Seetemperatur t in Celsiusgraden		25·6	21·6	24·8	21·4	25·1	21·4
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	4·35	1·99	4·35	1·83	4·99	2·82
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	4·83	5·17	4·89	5·19	4·86	5·19
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	—	—	—	—	1·40
	ganz gebundene Kohlensäure	—	25·31	—	—	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	—	—	—	—	0·10
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	—	—	—	—	0·23

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	0·050	—	—	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	—	—	—	—	—
	SO_4	—	—	—	—	—	—
	CO_3	—	0·066	—	—	—	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	0·048	—	—	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17 5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

12.

Nummer der Station		72	73	73	75	75	76
Datum		—	30./11. 1895 2^h p. m.	—	1./12. $6^h 30^m$ a. m.	—	1./12. $2^h 30^m$ p. m.
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		—	36° 28' 22 59	—	37° 48' 22 35	—	38° 19' 23 12
Meerestiefe in Metern		—	820	—	1804	—	600
Schöpftiefe in Metern: B = knapp über Boden, L = aus Loth		1150 L	100	820 B	100	1804 B	100
Seetemperatur t in Celsiusgraden		—	25·4	21·5	24·8	21·4	26·5
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	—	4·51	2·16	4·19	2·66	4·19
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	—	4·84	5·18	4·89	5·19	4·76
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	9·52	—	—	—	1·40	—
	ganz gebundene Kohlensäure	—	—	—	—	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	0·52	—	—	—	0·03	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	1·20	—	—	—	0·16	—

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	—	—	—	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	23·00	—	—	—	23·37	—
	SO_4	2·92	—	—	—	2·97	—
	CO_3	—	—	—	—	—	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	—	—	—	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

13.

Nummer der Station		76	79	79	85	85	85
Datum		—	2./12. 1895 7^h a. m.	—	6./12. $6^h 30^m$ a. m.	—	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		—	38° 29' 22 42	—	38° 0' 22 4	—	—
Meerestiefe in Metern		—	512	—	2160	—	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		600 B	100	512 B	100	2160 B	2160 L
Seetemperatur t in Celsiusgraden		21·7	25·3	21·6	—	21·5	—
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	1·49	3·86	1·33	—	2·66	—
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	5·16	4·85	5·17	—	5·18	—
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	—	0·90	—	—	5·38
	ganz gebundene Kohlensäure	—	—	—	—	—	19·70
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	—	0·07	—	—	0·29
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	—	0·13	—	—	0·65

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	—	—	—	—	0·039
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	—	23·00	22·62	23·75	22·62
	SO_4	—	—	2·92	2·92	2·97	2·97
	CO_3	—	—	—	—	—	0·051
	Ca	—	—	—	—	0·478	—
	K	—	—	—	—	0·418	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	48·546	—
	CO_2 ganz gebunden	—	—	—	—	—	0·038
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	40·81	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	1·03115	—

Tabelle I.

14.

Nummer der Station		88	88	95	95	99	99
Datum		7./12. 1895 $6^h 30^m$ a. m.	—	21./12. 9^h a. m.	21./12. 9^h a. m.	27./12. 1^h p. m.	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		38° 33' 21 36	—	38° 9' 0" 23 40 30	38° 9' 23 40 30"	37° 45' 24 5	—
Meerestiefe in Metern		902	—	611	611	700	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		100	902 B	100	611 L	100	700 B
Seetemperatur t in Celsiusgraden		28·2	21·5	25·3	—	25·3	21·6
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	4·51	2·32	4·51	—	4·67	1·49
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	4·63	5·18	4·85	—	4·85	5·17
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	0·45	2·13	8·06	—	1·74
	ganz gebundene Kohlensäure	—	—	—	21·49	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	0·10	0·10	0·65	—	0·10
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	0·20	0·20	1·30	—	0·20

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	—	—	0·042	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	22·62	—	22·62	—	22·43
	SO_4	—	3·08	—	2·92	—	2·97
	CO_3	—	—	—	0·056	—	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	—	—	0·041	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

15.

Nummer der Station		99	101	101	101	102	104
Datum		—	28./12. 1895 $6^h 30^m$ a. m.	—	—	28./12. 3^h p. m.	29./12. $6^h 30^m$ a. m.
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		—	36° 18' 24 8	—	—	35° 37' 24 15	35° 25' 0" 24 47 7
Meerestiefe in Metern		—	1200	—	—	562	535
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		700 L	100	1200 B	1200 L	100	100
Seetemperatur t in Celsiusgraden		—	25·3	21·5	—	24·9	24·7
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	—	4·83	2·66	—	4·35	4·98
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	—	4·85	5·18	—	4·88	4·90
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	7·62	—	1·51	7·50	—	1·12
	ganz gebundene Kohlensäure	20·30	—	—	20·30	22·69	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	0·59	—	0·05	0·39	—	0·03
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	1·14	—	0·13	0·91	—	0·13

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		0·040	—	—	0 040	0·044	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	22·43	—	22·43	22·05	22·62	—
	SO_4	2·97	—	2·97	2·97	2·97	—
	CO_3	0·053	—	—	0·053	0·059	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	0·039	—	—	0·039	0·043	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

16.

Nummer der Station		110	113	113	114	114	114
Datum		2./1. 1896 $6^h 30^m$ a. m.	4./1. $6^h 30^m$ a. m.	—	4./1. 2^h p. m.	—	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		34° 55' 25 23	35° 41' 25 22	—	36° 10' 25 43	—	—
Meerestiefe in Metern		582	910	—	780	—	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		100	100	910 B	100	780 B	780 L
Seetemperatur t in Celsiusgraden		24·0	24·5	21·3	25·2	21·5	—
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	4·99	4·67	2·99	5·15	2·32	—
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	4·96	4·91	5·20	4·86	5·18	—
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	—	—	—	1·34	—
	ganz gebundene Kohlensäure	—	—	—	—	—	20·30
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	—	—	—	0·07	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	—	—	—	0·26	—

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	—	—	—	—	0·040
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	—	—	—	—	22·05
	SO_4	—	—	—	—	—	2·97
	CO_3	—	—	—	—	—	0·053
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	—	—	—	—	0·039
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

17.

Nummer der Station		119	119	120	125	125	125
Datum		8./1. 1896 11^h a. m.	8./1. 1896 11^h a. m.	8./1. 3^h p. m.	10./1. $6^h 30^m$ a. m.	—	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		36° 35' 24 55	36° 35' 24 55	36° 51' 24 35	36° 8' 26 19	—	—
Meerestiefe in Metern		990	990	828	880	—	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		100	990 L	828 B	100	880 B	880 L
Seetemperatur t in Celsiusgraden		24·7	—	21·5	24·1	21·5	—
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	4·65	—	2·49	5·31	2·32	—
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	4·90	—	5·18	4·95	5·18	—
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	—	—	—	—	—
	ganz gebundene Kohlensäure	—	21·49	23·88	22·69	—	21·49
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	—	—	—	—	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	—	—	—	—	—

stehendes Ammoniak							
g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	0·042	0·047	0·044	—	0·042
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	22·24	22·24	22·24	—	22·24
	SO_4	—	3·02	3·08	3·08	—	3·13
	CO_3	—	0·056	0·062	0·059	—	0·056
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	0·041	0·046	0·043	—	0·041
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

18.

Nummer der Station		128	128	128	129	129	129
Datum		13./1. 1896 $6^h 30^m$ a. m.	—	—	13./1. 4^h p. m.	—	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		35° 27' 26 8	—	—	34° 49' 0 26 16 42	—	—
Meerestiefe in Metern		1168	—	—	806	—	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		100	1168 B	1168 L	100	200	806 B
Seetemperatur t in Celsiusgraden		23 0	21·4	—	23·2	22·3	21·5
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	4·51	3·15	—	4·83	3·06	2·66
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	5·05	5·19	—	5·03	5·11	5·18
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	—	—	—	—	—
	ganz gebundene Kohlensäure	—	23·88	21·49	—	—	23 88
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	—	—	—	—	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	—	—	—	—	—

stehendes Ammoniak							
g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	0·047	0·042	—	—	0·047
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	22·24	22 62	—	—	22·62
	SO_4	—	3·13	3·13	—	—	3·08
	CO_3	—	0·062	0·056	—	—	0·062
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	0·046	0·041	—	—	0·046
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

19.

Nummer der Station		129	131	131	131	136	136
Datum		—	14./1. 1896 $6^h 30^m$ a. m.	—	—	19./1. 5^h p. m.	19./1. 5^h p. m.
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		—	34° 27' 26 28	—	—	34° 41' 30" 26 48	34°41'30" 26 48
Meerestiefe in Metern		—	760	—	—	1135	1135
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		806 L	100	760 B	760 L	100	600
Seetemperatur t in Celsiusgraden		—	23 2	21·5	—	23·0	21·6
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	—	4·67	2·66	—	4·67	3·32
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	—	5 03	5·18	—	5·05	5 17
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	—	—	—	—	—
	ganz gebundene Kohlensäure	19·10	—	23·88	22·69	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	—	—	—	—	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	—	—	—	—	—

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		0·037	—	0·047	0·044	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	21·68	—	22·05	22·62	—	—
	SO_4	3·08	—	3·08	3·08	—	—
	CO_3	0·050	—	0·062	0·059	—	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	0·036	—	0·046	0·043	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

20.

Nummer der Station		145	145	149	149	149	151
Datum		3./2. 1896 $3^h 30^m$ p. m.	—	4./2. $3^h 30^m$ p. m.	—	—	5./2. $6^h 30^m$ a. m.
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		32° 43' 30" 29 24 12	—	34° 30' 27 25	—	—	35° 17' 27 24
Meerestiefe in Metern		62	—	1082	—	—	764
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		62 B	62 L	100	1082 B	1082 L	100
Seetemperatur t in Celsiusgraden		17·2	—	22·7	21·5	—	23·0
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	4·98	—	4·99	2·99	—	4·83
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	5·60	—	5·07	5·18	—	5·05
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	3·19	12·99	1·29	0·95	6·83	—
	ganz gebundene Kohlensäure	—	22·09	—	—	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	0·13	0·39	0·07	0·07	0·23	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	0·49	2·60	0·20	0·20	1·63	—

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	0·043	—	—	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	23·37	—	—	—	—
	SO_4	—	3·13	—	—	—	—
	CO_3	—	0·057	—	—	—	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	0·042	—	—	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

20.

Nummer der Station		145	145	149	149	149	151
Datum		3./2. 1896 $3^h 30^m$ p. m.	—	4./2. $3^h 30^m$ p. m.	—	—	5./2. $6^h 30^m$ a. m.
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		32° 43' 30" 29 24 12	—	34° 30' 27 25	—	—	35° 17' 27 24
Meerestiefe in Metern		62	—	1082	—	—	764
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		62 B	62 L	100	1082 B	1082 L	100
Seetemperatur t in Celsiusgraden		17·2	—	22·7	21·5	—	23·0
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	4·98	—	4·99	2·99	—	4·83
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	5·60	—	5·07	5·18	—	5·05
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	3·19	12·99	1·29	0·95	6·83	—
	ganz gebundene Kohlensäure	—	22·09	—	—	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	0·13	0·39	0·07	0·07	0·23	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	0·49	2·60	0·20	0·20	1·63	—

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	0·043	—	—	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	23·37	—	—	—	—
	SO_4	—	3·13	—	—	—	—
	CO_3	—	0·057	—	—	—	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	0·042	—	—	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

21.

Nummer der Station		151	153	153	153	155	155
Datum		—	5./2. 1896 2^h p. m.	—	—	6./2. $6^h 30^m$ a. m.	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		—	34° 47' 27 43	—	—	35° 17' 30" 26 53	—
Meerestiefe in Metern		—	900	—	—	740	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		400	100	300	900 L	100	740 B
Seetemperatur t in Celsiusgraden		21·5	22·9	21·5	—	22·2	21·5
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	2·49	4·67	2·82	—	4·35	2·32
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	5·18	5·05	5·18	—	5·12	5·18
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	0·73	0·95	4·93	—	0·84
	ganz gebundene Kohlensäure	—	—	22·69	22·69	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	0·07	0·05	0·13	—	0·03
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	0·16	0·13	0·49	—	0·10

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	—	0·044	0·044	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	23·00	—	22·62	22·24	—	—
	SO_4	3·08	—	3·08	3·08	—	—
	CO_3	—	—	0·059	0·059	—	—
	Ca	0·477	—	—	—	—	—
	K	0·469	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	48·538	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	—	0·043	0·043	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	40·66	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		1·03104	—	—	—	—	—

Tabelle I.

22.

Nummer der Station		155	156	156	160	160	160
Datum		—	6./2 1896 $3^h 15^m$ p. m.	—	13./2. 2^h p. m.	—	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		—	34° 54' 27 11	—	35° 34' 26 34	—	—
Meerestiefe in Metern		—	986	—	825	—	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		740 L	100	986 B	100	825 B	825 L
Seetemperatur t in Celsiusgraden		—	22·2	21·5	22·2	21·5	—
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	—	4·35	2·99	4·99	2·66	—
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	—	5·12	5·18	5·12	5·18	—
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	7·28	—	—	1 06	0·90	6·72
	ganz gebundene Kohlensäure	21·49	—	—	—	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	0·23	—	—	0·07	0·07	0·36
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	1·14	—	—	0·16	0 13	0·81

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		0·042	—	—	—	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	22·24	—	—	—	—	—
	SO_4	3·02	—	—	—	—	—
	CO_3	0·056	—	—	—	—	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	0·041	—	—	—	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

23.

Nummer der Station		165	165	165	166	166	178
Datum		17./2. 1896 10^h a. m.	—	—	17./2. 3^h p. m.	—	4./3. 11^h a. m.
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		34° 10' 27 4	—	—	34° 2' 27 25	—	32° 35' 36" 29 43 42
Meerestiefe in Metern		1012	—	—	564	—	45
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		100	1012 B	1012 L	100	564 B	20
Seetemperatur t in Celsiusgraden		22·1	21·5	—	22·2	21·5	16·4
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	5·15	3·15	—	4·83	3·32	5·47
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	5·13	5·18	—	5·12	5·18	5·68
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	0·95	0·84	5·26	0·50	0·50	1·40
	ganz gebundene Kohlensäure	25·07	24·48	22·69	25·07	24·48	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	0·07	0·07	0·23	0·07	0·07	0·10
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	0·20	0·13	0·94	0·13	0·13	0·23

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		0·049	0·048	0·044	0·049	0·048	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	21·87	22·24	—	22·24	—
	SO_4	—	3·08	3·08	—	3·08	—
	CO_3	0·065	0·064	0·059	0·065	0·064	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	0·048	0·047	0·043	0·048	0·047	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

24.

Nummer der Station		178	178	179	179	179	183
Datum		—	—	4./3. 1896 4^h45^m p. m.	—	—	7./3. 8^h30^m a. m.
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		—	—	32° 56' 0" 29 7 36	—	—	33° 6' 24" 28 44 30
Meerestiefe in Metern		—	—	50	—	—	50
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		45 B	45 L	20	50 B	50 L	20
Seetemperatur t in Celsiusgraden		16·8	—	16·9	16·8	—	17·2
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	5·48	—	5·31	5·31	—	5·88
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	5·64	—	5·63	5·64	—	5·60
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	1·51	10·53	—	1·18	8·74	—
	ganz gebundene Kohlensäure	26·27	23·88	—	23·88	22·69	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	0·10	0·42	—	0·10	0·39	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	0·23	1·95	—	0·16	0 98	—

stehendes Ammoniak							
g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		0·051	0·047	—	0·047	0·044	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	23·00	22·62	23·37	—	23·00	—
	SO_4	3·13	3·08	3·13	—	3·13	—
	CO_3	0·068	0·062	—	0·062	0·059	—
	Ca	—	—	0·495	—	—	—
	K	—	0·467	0·535	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	50·300	50·150	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	0·050	0·046	—	0·046	0 043	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	42·16	41·93	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	1·03218	1·03201	—	—	—

Tabelle I.

25.

Nummer der Station		183	189	202	202	203	203
Datum		—	12./3. 1896 9^h a. m.	1./4. 6^h a. m.	—	1./4. $10^h 15^m$ a. m.	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		—	33° 20' 36" 28 9 6	33° 43' 27 50	—	34° 3' 27 37	—
Meerestiefe in Metern		—	72	73	—	878	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		50 B	72 B	20	73 B	100	878 B
Seetemperatur t in Celsiusgraden		16·8	—	21·2	20·4	22·3	21·5
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	5·31	—	4·99	5·15	4·83	3·54
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	5·64	—	5·21	5·27	5·11	5·18
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	—	—	0·50	0·45	0·45
	ganz gebundene Kohlensäure	—	—	—	25·07	25·07	25·07
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	—	—	0·10	0·07	0·07
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	—	—	0·20	0·13	0·13

stehendes Ammoniak							

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	—	—	0·049	0·049	0·049
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	23·00	—	—	—	—
	SO_4	—	3·08	—	—	—	—
	CO_3	—	—	—	0·065	0·065	0·065
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	—	—	0·048	0 048	0·048
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

26.

Nummer der Station		207	207	207	208	209	209
Datum		2./4. 1896 $10^h 30^m$ a. m.	—	—	2./4. $11^h 30^m$ a. m.	2./4. $1^h 3^m$ p. m.	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		34° 31' 28 11	—	—	34° 27' 12" 28 14 24	34° 29' 28 20 12"	—
Meerestiefe in Metern		1077	—	—	534	792	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		100	1077 B	1077 L	534 B	100	792 B
Seetemperatur t in Celsiusgraden		21·5	21·2	—	—	21·5	21·2
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	4·75	3·65	—	—	4·83	3·65
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	5·18	5·21	—	—	5·18	5·21
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	0·39	0·45	4·82	—	—	—
	ganz gebundene Kohlensäure	25·07	24·48	20·90	—	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	0·07	0·07	0·33	—	—	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	0·13	0·13	0·65	—	—	—

stehendes Ammoniak							
g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		0·049	0·048	0·041	—	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	—	—	21·87	—	—
	SO_4	—	—	—	2·92	—	—
	CO_3	0·065	0·064	0·040	—	—	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	0·048	0·047	0·054	—	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

27.

Nummer der Station		209	212	212	212	213	213
Datum		—	3./4. 1896 $8^h 30^m$ a. m.	—	—	3./4. $9^h 30^m$ a. m.	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		—	34° 33' 24" 28 30 12	—	—	34° 39' 0" 28 30 12	—
Meerestiefe in Metern		—	392	—	—	1175	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		792 L	100	392 B	392 L	100	1175 B
Seetemperatur t in Celsiusgraden		—	21·3	21·3	—	21·5	21·2
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	—	4·35	4·32	—	4·35	3·65
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	—	5·20	5·20	—	5·18	5·21
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	—	—	—	—	—
	ganz gebundene Kohlensäure	—	—	24·48	23·88	—	23·28
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	—	—	—	—	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	—	—	—	—	—

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	—	0·048	0·047	—	0·046
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	21·87	—	—	22·24	—	22·62
	SO_4	3·02	—	—	3·02	—	3·02
	CO_3	—	—	0·064	0·062	—	0·060
	Ca	0·479	—	—	—	—	—
	K	0·451	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	48·765	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	—	0·047	0·046	—	0·044
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	40·79	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		1·03114	—	—	—	—	—

Tabelle I.

28.

Nummer der Station		213	214	215	215	215	216
Datum		—	3./4. 1896 $12^h 15^m$ p. m.	3./4. $1^h 45^m$ p. m.	—	—	3./4. 3^h p. m.
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		—	34° 41' 48" 28 23 30	34° 45' 12" 28 30 48	—	—	34° 48' 0" 28 37 12
Meerestiefe in Metern		—	1150	1090	—	—	685
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		1175 L	1150 B	100	1090 B	1090 L	685 B
Seetemperatur t in Celsiusgraden		—	21·2	21·4	21·2	—	21·2
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	—	3·65	4·43	3·57	—	3·82
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	—	5·21	5·19	5·21	—	5·21
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	—	—	—	—	—
	ganz gebundene Kohlensäure	22·69	—	—	23·88	19·70	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	—	—	—	—	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	—	—	—	—	—

stehendes Ammoniak							
g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		0·044	—	—	0·047	0·039	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	22·62	—	—	—	22·62	—
	SO_4	3·02	—	—	—	3·02	—
	CO_3	0 059	—	—	0·062	0·051	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	0·043	—	—	0 ·046	0·038	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

29.

Nummer der Station		216	219	219	219	220	220
Datum		—	7./4. 1896 Mittag	—	—	7./4. $1^h 45^m$ p. m.	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		—	34° 37' 24" 28 37 42	—	—	34° 42' 48" 28 39 12	—
Meerestiefe in Metern		—	917	—	—	1287	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		685 L	100	917 B	917 L	100	500
Seetemperatur t in Celsiusgraden		—	21·4	21·2	—	21·3	21·2
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	—	4·67	3·65	—	4·59	3·65
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	—	5·19	5·21	—	5·20	5·21
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	5·38	—	—	7·39	—	—
	ganz gebundene Kohlensäure	21·49	—	—	20·30	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	0·49	—	—	0·33	—	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	0·65	—	—	1·30	—	—

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		0·042	—	—	0·040	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	22·24	—	—	22·62	—	—
	SO_4	3·08	—	—	3·02	—	—
	CO_3	0·056	—	—	0·053	—	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	0·041	—	—	0·039	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

30

Nummer der Station		221	221	225	225	227	227
Datum		7./4. 1896 $3^h 7^m$ p. m.	—	11./4. $10^h 30$ a. m.	11./4. $10^h 30^m$ a. m.	11./4. $1^h 45$ p. m.	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		34° 48' 36" 28 44 30	—	34° 42' 0" 28 51 48	34° 42' 0" 28 51 48	34° 50' 30" 29 3 0	—
Meerestiefe in Metern		582	—	521	521	910	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		100	582 B	100	521 B	100	910 B
Seetemperatur t in Celsiusgraden		21·3	21·2	21·5	21·3	21·5	21·2
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	4·67	3·90	4·83	3·98	4·67	3·65
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	5·20	5·21	5·18	5·20	5·18	5·21
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	—	—	—	—	—
	ganz gebundene Kohlensäure	—	—	—	—	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	—	—	—	—	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	—	—	—	—	—

Stehendes Ammoniak		—	—	—	—	—	—
g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	—	—	—	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	—	—	—	—	—
	SO_4	—	—	—	—	—	—
	CO_3	—	—	—	—	—	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	—	—	—	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17 5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

31.

Nummer der Station		230	230	230	232	232	232
Datum		12./4. 1896 $9^h 15^m$ a. m.	—	—	12./4. $1^h 45^m$ p. m.	—	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		34° 49' 30" 29 7 30	—	—	34° 43' 42" 28 58 36	—	—
Meerestiefe in Metern		920	—	—	314	—	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		100	920 B	920 L	100	314 B	314 L
Seetemperatur t in Celsiusgraden		21·4	21·2	—	21·4	21·3	—
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	4·83	3·65	—	4·83	4·65	—
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	5·19	5·21	—	5·19	5·20	—
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	0·67	0·95	6.72	—	—	7·06
	ganz gebundene Kohlensäure	24·48	23·88	21·49	—	—	20·30
	fertig vorhandenes Ammoniak	0·07	0·07	0·26	—	—	0·42
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	0·13	0·13	1·79	—	—	0·81

g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		0·048	0·047	0·042	—	—	0·040
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	23·00	22·62	22·62	—	—	22 62
	SO_4	3·02	3·02	3 08	—	—	3·02
	CO_3	0·064	0·062	0·056	—	—	0·053
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	0·047	0·046	0·041	—	—	0·039
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle I.

32.

Nummer der Station		234	234	235	236	236	236
Datum		13./4. 1896 $10^h 30^m$ a. m.	—	13./4. $12^h 15^m$ p. m.	13./4. $1^h 20^m$ p. m.	—	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		34° 49' 30" 29 18 12	—	34° 52' 48" 29 18 6	34° 52' 48" 29 18 6	—	—
Meerestiefe in Metern		168	—	508	874	—	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		100	168 B	508 L	100	874 B	874 L
Seetemperatur t in Celsiusgraden		21·3	21·3	—	21·3	21·2	—
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	4·91	4·65	—	4·75	3·74	—
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	5·20	5·20	—	5·20	5·21	—
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	—	—	—	—	—	7·28
	ganz gebundene Kohlensäure	—	—	21·49	—	—	21·49
	fertig vorhandenes Ammoniak	—	—	—	—	—	0·39
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	—	—	—	—	—	0·98

stehendes Ammoniak							
g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	—	0·042	—	—	0·042
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	—	—	22·62	—	23·00	23·00
	SO_4	—	—	3·08	—	3·08	3·08
	CO_3	—	—	0·056	—	—	0·056
	Ca	—	—	—	—	0·481	—
	K	—	—	—	—	0·422	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	48·752	—
	CO_2 ganz gebunden	—	—	0·041	—	—	0·041
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	40·71	—
Spec. Gew. bei 17·5°/17·5°		—	—	—	—	1·03108	—

Tabelle I.

33

Nummer der Station		238	238	250	252	255	255
Datum		13./4. 1896 3^h30^m p. m.	—	22./4. 8^h15^m a. m.	23./4. 7^h30^m a. m.	25./4. 8^h45^m a. m.	—
Position: Östliche Länge von Greenwich und Nordbreite		34° 57' 30" 29 22	—	34° 38' 30" 28 13	34° 30' 0" 28 2 30	34° 26' 12" 27 51 12	—
Meerestiefe in Metern		842	—	1180	958	1100	—
Schöpftiefe in Metern; B = knapp über Boden, L = aus Loth		100	842 B	1180 B	958 B	100	1100 B
Seetemperatur t in Celsiusgraden		21·3	—	21·2	21·2	22·3	21·5
Gasförmige Bestandtheile: cm^3 bei 0° und 760mm Druck auf 1 l Meerwasser	Sauerstoff gefunden	—	—	3·65	3·65	4·83	3·49
	Sauerstoff berechnet für t° und 1 Atmosphäre	—	—	5·21	5·21	5·11	5·18
	Sauerstoff, beansprucht von organischer Substanz	0·90	0·73	—	—	—	—
	ganz gebundene Kohlensäure	—	23·28	—	—	—	—
	fertig vorhandenes Ammoniak	0·07	0·07	—	—	—	—
	bei Oxydation der organischen Substanz entstehendes Ammoniak	0·13	0·10	—	—	—	—

stehendes Ammoniak							
g ganz gebundene Kohlensäure im *l* Meerwasser		—	0·046	—	—	—	—
Mineralbestandtheile des Meerwassers *g* auf 1000 *g* Meerwasser	Cl	22·62	23·00	—	—	—	—
	SO_4	3·08	3·08	—	—	—	—
	CO_3	—	0·060	—	—	—	—
	Ca	—	—	—	—	—	—
	K	—	—	—	—	—	—
	Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—
	CO_2 ganz gebunden	—	0·044	—	—	—	—
	Gesammtsalz, berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—
Spec. Gew. bei 17 5°/17·5°		—	—	—	—	—	—

Tabelle II a.

Originalzahlen, erhalten bei den an Bord ausgeführten Meerwasseranalysen.

Stationsnummer	Schöpftiefe in Metern B = Boden L = Loth	Das dem Sauerstoff von . . . cm^3 Meerw. äquivalente Jod verbrauchte . . . cm^3 titr. $Na_2S_2O_3$-Lösung ($1 cm^3 = 0 \cdot 222\ cm^3\ O_2$ bei 0° und 760 *mm*)	Die im Meerw. enthaltene organische Substanz nimmt aus alkal. $KMnO_4$-Lsg. Sauerstoff auf; und zwar verbrauchten . . . cm^3 Meerw. . . . cm^3 titrierter $KMnO_4$-Lsg. ($1 cm^3 = 0 \cdot 056 cm^3\ O_2$ bei 0° u. 760 *mm*)	Zur Neutralisation von . . . cm^3 Meerw., d. h. zur Austreibung der ganz gebundenen Kohlensäure waren . . . cm^3 titrierter Salzsäure nothwendig ($1 cm^3 = 1 \cdot 79 cm^3\ CO_2$ bei 0° u. 760 *mm*)	Das aus 40 cm^3 Meerwasser durch Dest. mit MgO ausgetriebene Ammoniak gab mit Nessler'schem Reagens dieselbe Gelbfärbung wie . . . cm^3 titr. NH_4Cl-Lsg. in gleicher Verdünnung ($1 cm^3 = 0 \cdot 013 cm^3\ NH_3$ bei 0° u. 760 *mm*)	Der Destill.-Rückst. v. d. NH_3-Best. mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. weiter destill., lieferte wegen Oxyd. der organischen Substanz neuerdings Ammoniak, das mit Nessler'schem Reagens dieselbe Gelbfärbung gab wie . . . cm^3 der titrirten NH_4Cl-Lösung in gleicher Verdünnung	1 cm^3 Meerwasser verbrauchte bei der Volhard'schen Chlortitration . . . . cm^3 $AgNO_3$-Lösung ($1 cm^3 = 0 \cdot 00388 g$ Chlor)	50 cm^3 Meerwasser verbrauchten bei der Schwefelsäuretitration mit K_2CrO_4 als Indicator . . . cm^3 $BaCl_2$-Lösung ($1 cm^3 = 0 \cdot 0264 g\ SO_4$)	Das Brom von 500 cm^3 Meerw. wurde durch $AgNO_3$ ausgefällt und gab bei der colorimetrischen Best. dieselbe Färbung wie . . . cm^3 einer titrirten BrK-Lösung in gleicher Verdünnung ($1 cm^3 = 0 \cdot 00437 g$ Brom)
1	0	—	—	—	—	—	4·1	3·8	—
1	5	—	—	—	—	—	4·5	4·45	—
1	9 B	—	—	—	—	—	5·85	5·4	—
4	0	—	—	2·85	—	—	7·6	7·3	—
5	0	—	—	—	—	—	7·5	7·55	—
5	7 B	—	—	—	—	0·1	8·0	8·3	—
6	0	—	—	2·45	0·15	—	8·2	8·4	—
7	0	—	—	—	—	—	8·5	8·5	11·5
7	5	—	—	—	—	—	8·4	8·5	—
7	10 B	254	4·7	1·9	0·3	0·1	8·3	8·4	—
8	0	—	100	150	0·4	1·7	8·8	8·8	12·0
9	0	—	—	—	—	—	8·5	8·1	—
10	0	—	100	150	0·5	2·0	7·9	7·4	—
12	0	—	100	—	0·6	2·2	6·6	6·4	—
			100	—			6·25	5·8	8·0

12	48 B	—	—	100	4·5	—	—	0·3	2·6	6·4	6·0	—
12	48 L	—	—	50	11·0	—	—	1·5	3·5	6·3	6·0	—
16	0	—	—	100	3·6	—	—	0·4	1·2	5·7	5·8	—
18	0	—	—	—	—	—	—	—	—	5·6	5·7	8·0
18	10	—	—	—	—	—	—	—	—	5·5	5·8	8·0
18	100	—	—	—	—	—	—	—	—	5·5	5·8	—
18	547 B	133·5	1·3	100	4·3	—	—	0·2	0·6	5·6	5·8	—
18	547 L	—	—	50	5·8	—	—	0·8	1·7	5·7	5·8	—
22	87 B	133·5	2·6	100	1·8	—	—	0·1	0·3	—	—	—
26	0	—	—	100	3·4	300	4·15	0·2	0·7	—	—	—
27	620 B	133·5	1·5	100	3·0			0·3	0·6	5·5	5·7	—
27	620 L	—	—	50	4·5	—	—	0·5	1·0	5·5	5·8	—
30	100	—	—	100	3·3	300	4·1	0·3	0·6	—	—	—
33	100	—	—	100	2·7	—	—	0·2	0·5	5·5	5·7	—
33	791 B	133·5	1·3	100	3·9			0·2	0·5	5·5	5·7	—
40	0	—	—	100	6·6	300	4·25	0·6	1·5	6·1	5·8	—
42	100	—	—	100	3·3	—	—	0·3	0·6	—	—	—
42	700 L	—	—	50	6·9	230	3·25	1·5	3·0	—	—	—
44	690 B	133·5	1·3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
44	690 L	—	—	—	—	—	—	—	—	6·1	5·7	—
46	870 B	133·5	1·4	100	3·1	—	—	0·3	0·5	—	—	—
46	870 L	—	—	50	6·3	—	—	1·0	1·5	6·0	5·5	—
47	100	138	2·3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
47	590 B	133·5	0·85	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Vor Mersa Halaïb												
α	0	—	—	100	2·1	—	—	0·2	0·4	—	—	—
β	6 B	254	4·65	100	3·4	300	3·6	0·2	0·6	6·0	5·4	—
γ	0	—	—	100	1·9	—	—	0·1	0·5	—	—	—
ζ	40 B	254	4·5	100	3·1	300	2·4	0·2	0·6	6·0	5·3	—
ε	0	—	—	100	2·3	300	0·2	0·05	0 4	5·7	5·4	6·3
ε	0	—	—	100	1·8	300	3·75	0·05	0·3	—	—	—
ζ	0	—	—	100	1·8	300	3·5	0·05	0 3	—	—	—
η	0	—	—	100	1·7	300	4·2	0·1	0·5	—	—	—
ϕ	0	—	—	100	1·6	—	—	0·2	0·5	—	—	—
:	21 B	254	4·7	100	2·3	300	4·0	0·2	0·4	6·1	5·4	7·0
x	0	—	—	100	1·4	—	—	0·3	0·2	6·1	5·4	7·0

Tabelle II a.

Originalzahlen, erhalten bei den an Bord ausgeführten Meerwasseranalysen.

Stationsnummer	Schöpftiefe in Metern B = Boden L = Loth	Das dem Sauerstoff von . . . cm^3 Meerw. äquivalente Jod verbrauchte . . . cm^3 titr. $Na_2S_2O_3$-Lösung ($1 cm^3 = 0 \cdot 222\ cm^3\ O_2$ bei 0° und 760 *mm*)	Die im Meerw. enthaltene organische Substanz nimmt aus alkal. $KMnO_4$-Lsg. Sauerstoff auf; und zwar verbrauchten . . . cm^3 Meerw. . . . cm^3 titrirter $KMnO_4$-Lsg. ($1 cm^3 = 0 \cdot 056 cm^3\ O_2$ bei 0° u. 760 *mm*)	Zur Neutralisation von . . . cm^3 Meerw., d. h. zur Austreibung der ganz gebundenen Kohlensäure waren . . . cm^3 titrirter Salzsäure nothwendig ($1 cm^3 = 1 \cdot 79 cm^3\ CO_2$ bei 0° u. 760 *mm*)	Das aus $40 cm^3$ Meerwasser durch Dest. mit MgO ausgetriebene Ammoniak gab mit Nessler'schem Reagens dieselbe Gelbfärbung wie . . . cm^3 titr. NH_4Cl-Lsg. in gleicher Verdünnung ($1 cm^3 = 0 \cdot 013 cm^3\ NH_3$ bei 0° u. 760 *mm*)	Der Destill.-Rückst. v. d. NH_3-Best. mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. weiter destill., lieferte wegen Oxyd. der organischen Substanz neuerdings Ammoniak, das mit Nessler'schem Reagens dieselbe Gelbfärbung gab wie . . . cm^3 der titrirten NH_4Cl-Lösung in gleicher Verdünnung	$1 cm^3$ Meerwasser verbrauchte bei der Volhard'schen Chlortitration . . . . cm^3 $AgNO_3$-Lösung ($1 cm^3 = 0 \cdot 00388 g$ Chlor)	$50 cm^3$ Meerwasser verbrauchten bei der Schwefelsäuretitration mit K_2CrO_4 als Indicator . . . cm^3 $BaCl_2$-Lösung ($1 cm^3 = 0 \cdot 0264 g\ SO_4$)	Das Brom von $500 cm^3$ Meerw. wurde durch $AgNO_3$ ausgefällt und gab bei der colorimetrischen Best. dieselbe Färbung wie . . . cm^3 einer titrirten BrK-Lösung in gleicher Verdünnung ($1 cm^3 = 0 \cdot 00437 g$ Brom)
1	0	—	—	—	—	—	4·1	3·8	—
1	5	—	—	—	—	—	4·5	4·45	—
1	9 B	—	—	—	—	—	5·85	5·4	—
4	0	—	—	150	2·85	—	7·6	7·3	—
5	0	—	—	—	—	—	7·5	7·55	—
5	5	—	—	—	—	—	8·0	8·3	—
5	7 B	—	—	100	3·0	150	2·45	0·15	1·0	8·2	8·4	—
6	0	—	—	—	—	—	—	—	—	8·5	8·5	11·5
7	0	—	—	—	—	—	—	—	—	8·4	8·5	—
7	5	—	—	—	—	—	—	—	—	8·3	8·4	—
7	10 B	254	4·7	100	3·5	150	1·9	0·3	1·0	8·8	8·8	12·0
8	0	—	—	100	3·0	—	—	0·4	1·7	8·5	8·1	—
9	0	—	—	—	—	150	2·0	—	—	7·9	7·4	—
10	0	—	—	100	4·0	—	—	0·5	2·0	6·6	6·4	—
12	0	—	—	100	5·2	—	—	0·6	2·2	6·25	5·8	8·0

12	0	—	—	100	5·2	—	—	0·6	2·2	6·25	5·8	8·0
12	48 B	—	—	100	4·5	—	—	0·3	2·0	6·4	6·0	—
12	48 L	—	—	50	11·0	—	—	1·5	3·5	6·3	6·0	—
16	0	—	—	100	3·6	—	—	0·4	1·2	5·7	5·8	—
18	0	—	—	—	—	—	—	—	—	5·6	5·7	8·0
18	10	—	—	—	—	—	—	—	—	5·5	5·8	8·0
18	100	—	—	—	—	—	—	—	—	5·5	5·8	—
18	547 B	133·5	1·3	100	4·3	—	—	0·2	0·6	5·6	5·8	—
18	547 L	—	—	50	5·8	—	—	0·8	1·7	5·7	5·8	—
22	87 B	133·5	2·6	100	1·8	—	—	0·1	0·3	—	—	—
26	0	—	—	100	3·4	300	4·15	0·2	0·7	—	—	—
27	620 B	133·5	1·5	100	3·0			0·3	0·6	5·5	5·7	—
27	620 L	—	—	50	4·5	—	—	0·5	1·0	5·5	5·8	—
30	100	—	—	100	3·3	300	4·1	0·3	0·6	—	—	—
33	100	—	—	100	2·7	—	—	0·2	0·5	5·5	5·7	—
33	791 B	133·5	1·3	100	3·9			0·2	0·5	5·5	5·7	—
40	0	—	—	100	6·6	300	4·25	0·6	1·5	6·1	5·8	—
42	100	—	—	100	3·3	—	—	0·3	0·6	—	—	—
42	700 L	—	—	50	6·9	230	3·25	1·5	3·0	—	—	—
44	690 B	133·5	1·3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
44	690 L	—	—	—	—	—	—	—	—	6·1	5·7	—
46	870 B	133·5	1·4	100	3·1	—	—	0·3	0·5	—	—	—
46	870 L	—	—	50	6·3	—	—	1·0	1·5	6·0	5·5	—
47	100	138	2·3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
47	590 B	133·5	0·85	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Vor Mersa Halaïb α	0	—	—	100	2·1	—	—	0·2	0·4	—	—	—
β	6 B	254	4·65	100	3·4	300	3·6	0·2	0·6	6·0	5·4	—
γ	0	—	—	100	1·9	—	—	0·1	0·5	—	—	—
γ	40 B	254	4·5	100	3·1	300	2·4	0·2	0·6	6·0	5·3	—
δ	0	—	—	100	2·3	300	0·2	0·05	0 4	5·7	5·4	6·3
ε	0	—	—	100	1·8	300	3·75	0·05	0·3	—	—	—
ζ	0	—	—	100	1·8	300	3·5	0·05	0 3	—	—	—
η	0	—	—	100	1·7	300	4·2	0·1	0·5	—	—	—
θ	0	—	—	100	1·6	—	—	0·2	0·5	—	—	—
ι	21 B	254	4·7	100	2·3	300	4·0	0·2	0·4	6·1	5·4	7·0
κ	0	—	—	100	1·4	—	—	0·3	0·2	6·1	5·4	7·0

Tabelle IIb.

Stationsnummer	Schöpftiefe in Metern B = Boden L = Loth	Das dem Sauerstoff von ... cm^3 Meerw. äquivalente Jod verbrauchte ... cm^3 titr. $Na_2S_2O_3$-Lösung ($1\,cm^3 = 0{\cdot}222\,cm^3\,O_2$ bei 0° und 760 *mm*)	Die im Meerw. enthaltene organische Substanz nimmt aus alkal. $KMnO_4$-Lsg. Sauerstoff auf; und zwar verbrauchten cm^3 ... Meerw. ... cm^3 titrirter $KMnO_4$-Lsg. ($1\,cm^3 = 0{\cdot}056\,cm^3\,O_2$ bei 0° u. 760*mm*)	Zur Neutralisation von ... cm^3 Meerw., d. h. zur Austreibung der ganz gebundenen Kohlensäure waren ... cm^3 titrirter Salzsäure nothwendig ($1\,cm^3 = 1{\cdot}79\,cm^3\,CO_2$ bei 0° u. 760 *mm*)	Das aus 40 cm^3 Meerwasser durch Dest. mit MgO ausgetriebene Ammoniak gab mit Nessler'schem Reagens dieselbe Gelbfärbung wie ... cm^3 titr. NH_4Cl-Lsg. in gleicher Verdünnung ($1\,cm^3 = 0{\cdot}013\,cm^3\,NH_3$ bei 0° u. 760 *mm*)	Der Destill.-Rückst. v. d. NH_3-Best. mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. weiter destill., lieferte wegen Oxyd. der organischen Substanz neuerdings Ammoniak, das mit Nessler'schem Reagens dieselbe Gelbfärbung gab wie ... cm^3 der titrirten NH_4Cl-Lösung in gleicher Verdünnung	1 cm^3 Meerwasser verbrauchte bei der Voihard'schen Chlortitration ... cm^3 $AgNO_3$-Lösung ($1\,cm^3 = 0{\cdot}00388\,g$ Chlor)	50 cm^3 Meerwasser verbrauchten bei der Schwefelsäuretitration mit K_2CrO_4 als Indicator ... cm^3 $BaCl_2$-Lösung ($1\,cm^3 = 0{\cdot}0264\,g\,SO_4$)	Das Brom von 500 cm^3 Meerw. wurde durch $AgNO_3$ ausgefällt und gab bei der colorimetrischen Best. dieselbe Färbung wie ... cm^3 einer titrirten BrK-Lösung in gleicher Verdünnung ($1\,cm^3 = 0{\cdot}00437\,g$ Brom)	6·0
λ		254	100	300	0·2	0·2	1·9	5·9			
μ	2 B	4·7	1·9	3·9							
55	3·5 B	254	100	300	0·2	0·3	1·9	5·7			
55	500	4·8	1·9	4·2							
55	845 B	138	—	—	—	—	—	—			
57	845 L	1·3	—	—	—	—	1·9	5·8			
57	780 B	133·5	100	—	0·2	0·4	—	—			
57	780 L	1·4	2·5	—	0·2	2·0	6·3	5·4			
67	100	—	50	—	—	—	—	—			
67	900 B	138	6·2	—	—	—	—	—			
69	100	2·8	—	—	—	—	—	—			
69	725 B	133·5	—	—	—	—	—	—			
70	100	1·6	—	—	—	—	—	—			
70	747 B	133·5	—	290	—	—	—	—			
72	100	2·7	—	—	—	—	—	—			
72	1150 B	133·5	100	4·1	0·3	0·7	—	—			
		1·7	2·5								

72	1150 L	—	—	37	6·3	—	—	1·6	3·7	6·1	5·7	—	—
73	100	138	2·8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
73	820 B	133·5	1·3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
75	100	138	2·6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
75	1804 B	133·5	1·6	100	2·5	—	—	0·1	0·5	6·2	5·8	—	—
76	100	138	2·6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
76	600 B	133·5	0·9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
79	100	138	2·4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
79	512 B	133·5	0·8	100	1·6	—	—	0·2	0·4	6·1	5·7	—	—
85	100	—	—	—	—	—	—	—	—	6·0	5·7	—	—
85	2160 B	133·5	1·6	—	—	—	—	—	—	6·3	5·8	—	—
85	2160 L	—	—	50	4·8	100	1·1	0·9	2·0	6·0	5·8	—	—
88	100	138	2·8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
88	902 B	133·5	1·4	100	0·8	—	—	0·3	0·6	6·0	6·0	—	—
95	100	138	2·8	100	3·8	—	—	0·3	0·6	—	—	—	—
95	611 L	—	—	50	7·2	150	1·8	2·0	4·0	6·0	5·7	—	—
99	100	138	2·9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
99	700 B	133·5	0·9	100	3·1	—	—	0·3	0·6	5·95	5·8	—	—
99	700 L	—	—	50	6·8	150	1·7	1·8	3·5	5·95	5·8	—	—
101	100	138	3·0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
101	1200 B	133·5	1·6	100	2·7	—	—	0·15	0·4	5·95	5·8	—	—
101	1200 L	—	—	50	6·7	150	1·7	1·2	2·8	5·85	5·8	—	—
102	100	138	2·7	—	—	150	1·9	—	—	6·0	5·8	—	—
104	100	133·5	3·0	100	2·0	—	—	0·1	0·4	—	—	—	—
110	100	138	3·1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
113	100	138	2·9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
113	910 B	133·5	1·8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
114	100	138	3·2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
114	780 B	133·5	1·4	100	2·4	—	—	0·2	0·8	—	—	—	—
114	780 L	—	—	—	—	150	1·7	—	—	5·85	5·8	—	—
119	100	133·5	2·8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
119	990 L	—	—	—	—	150	1·8	—	—	5·9	5·9	—	—
120	828 B	133·5	1·5	—	—	150	2·0	—	—	5·9	6·0	—	—
125	100	138	3·3	—	—	150	1·9	—	—	5·9	6·0	—	—
125	880 B	133·5	1·4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle IIc.

Stationsnummer	Schöpftiefe in Metern B = Boden L = Loth	Das dem Sauerstoff von . . . cm^3 Meerw. äquivalente Jod verbrauchte . . . cm^3 titr. $Na_2S_2O_3$-Lösung ($1\,cm^3 = 0{\cdot}222\,cm^3\,O_2$ bei 0° und 760 *mm*)	Die im Meerw. enthaltene organische Substanz nimmt aus alkal. $KMnO_4$-Lsg. Sauerstoff auf; und zwar verbrauchten . . . cm^3 Meerw.... cm^3 titrirter $KMnO_4$-Lsg. ($1\,cm^3 = 0{\cdot}056\,cm^3\,O_2$ bei 0° u. 760*mm*)	Zur Neutralisation von . . . cm^3 Meerw., d. h. zur Ausfällung der ganz gebundenen Kohlensäure waren . . . cm^3 titrirter Salzsäure nothwendig ($1\,cm^3 = 1{\cdot}79\,cm^3\,CO_2$ bei 0° u. 760 *mm*)	Das aus 40 cm^3 Meerwasser durch Dest. mit MgO ausgetriebene Ammoniak gab mit Nessler'schem Reagens dieselbe Gelbfärbung wie . . . cm^3 titr. NH_4Cl-Lsg. in gleicher Verdünnung ($1\,cm^3 = 0{\cdot}013\,cm^3\,NH_3$ bei 0° u. 760 *mm*)	Der Destill.-Rückst. v. d. NH_3-Best. mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. weiter destill., lieferte wegen Oxyd. der organischen Substanz neuerdings Ammoniak, das mit Nessler'schem Reagens dieselbe Gelbfärbung gab wie . . . cm^3 der titrirten NH_4Cl-Lösung in gleicher Verdünnung	1 cm^3 Meerwasser verbrauchte bei der Volhard'schen Chlortitration . . . cm^3 $AgNO_3$-Lösung ($1\,cm^3 = 0{\cdot}00388\,g$ Chlor)	50 cm^3 Meerwasser verbrauchten bei der Schwefelsäuretitration mit K_2CrO_4 als Indicator . . . cm^3 $BaCl_2$-Lösung ($1\,cm^3 = 0{\cdot}0264\,g$ SO_4)
125	880 L	—	—	—	—	—	—	—
128	100	138	2·8	150	1·8	—	5·6	1·9
128	1168 B	133·5	1·9	150	2·0	—	—	—
128	1168 L	—	—	150	1·8	—	6·1	1·9
129	100	138	3·0	—	—	—	6·0	1·9
129	200	138	1·9	—	—	—	—	—
129	806 B	133·5	1·9	150	2·0	—	6·0	0·9
129	806 L	—	—	150	1·9	—	5·75	0·9
131	100	138	2·9	—	—	—	—	—
131	760 B	133·5	1·9	150	2 0	—	5·85	0·9
131	760 L	—	—	150	1·9	—	6·0	0·9
136	100	138	2·9	—	—	—	—	—
136	600	133·5	2·0	—	—	—	—	—
145	62 B	133·5	3·0	100	5·7	—	—	—
145	62 L	—	—	25	5·8	150	1·85	0·2	1·9
							0·4	
							1·2	
							1·5	
							8·0	

149	100	138	3·1	100	2·3	—	—	0·2	0·6	—	—
149	1082 B	133·5	1·8	100	1·7	—	—	0·2	0·6	—	—
149	1082 L	—	—	50	6·1	—	—	0·7	5·0	—	—
151	100	138	3·0	—	—	—	—	—	—	—	—
151	400	133·5	1·5	—	—	—	—	—	—	6·1	6·0
153	100	138	2·9	100	1·3	—	—	0·2	0·5	—	—
153	300	133·5	1·7	100	1·7	150	1·9	0·15	0·4	6·0	6·0
153	900 L	—	—	50	4·4	150	1·9	0·4	1·5	5·9	6·0
155	100	138	2·7	—	—	—	—	—	—	—	—
155	740 B	133·5	1·4	100	1·5	—	—	0·1	0·3	—	—
155	740 L	—	—	50	6·5	150	1·8	0·7	3·5	5·9	5·9
156	100	138	2·7	—	—	—	—	—	—	—	—
156	986 B	133·5	1·8	—	—	—	—	—	—	—	—
160	100	138	3·1	100	1·9	—	—	0·2	0·5	—	—
160	825 B	133·5	1·6	100	1·6	—	—	0·2	0·4	—	—
160	825 L	—	—	50	6·0	—	—	1·1	2·5	—	—
165	100	138	3·2	100	1·7	150	2·1	0·2	0·6	—	—
165	1012 B	133·5	1·9	100	1·5	150	2·05	0·2	0·4	5·8	6·0
165	1012 L	—	—	50	4·7	150	1·9	0·7	2·9	5·9	6·0
166	100	138	3·0	100	0·9	150	2·1	0·2	0·4	—	—
166	564 B	133·5	2·0	100	0·9	150	2·05	0·2	0·4	5·9	6·0
178	20	138	3·4	100	2·5	—	—	0·3	0·7	—	—
178	45 B	133·5	3·3	100	2·7	150	2·2	0·3	0·7	6·1	6·1
178	45 L	—	—	25	4·7	150	2·0	1·3	6·0	6·0	6·0
179	20	138	3·3	—	—	—	—	—	—	6·2	6·1
179	50 B	133·5	3·2	100	2·1	150	2·0	0·3	0·5	—	—
179	50 L	—	—	25	3·9	150	1·9	1·2	3·0	6·1	6·1
183	20	138	3·65	—	—	—	—	—	—	—	—
183	50 B	133·5	3·2	—	—	—	—	—	—	—	—
189	72 B	—	—	—	—	—	—	—	—	6·1	6·0
202	20	138	3·1	—	—	—	—	—	—	—	—
202	73 B	133·5	3·1	100	0·9	150	2·1	0·3	0·6	—	—
203	100	138	3·0	100	0·8	150	2·1	0·2	0·4	—	—
203	878 B	138	2·2	100	0·8	150	2·1	0·2	0·4	—	—
207	100	138	2·95	100	0·7	150	2·1	0·2	0·4	—	—

Tabelle IId.

Stationsnummer	Schöpftiefe in Metern B = Boden L = Loth	Das dem Sauerstoff von ... cm^3 Meerw. äquivalente Jod verbrauchte ... cm^3 titr. $Na_2S_2O_3$-Lösung ($1\,cm^3 = 0{\cdot}222\,cm^3\ O_2$ bei 0° und 760 *mm*)	Die im Meerw. enthaltene organische Substanz nimmt aus alkal. $KMnO_4$-Lsg. Sauerstoff auf; und zwar verbrauchten ... cm^3 Meerw.... cm^3 titrirter $KMnO_4$-Lsg. ($1\,cm^3 = 0{\cdot}056\,cm^3\ O_2$ bei 0° u. 760 *mm*)	Zur Neutralisation von ... cm^3 Meerw., d. h. zur Austreibung der ganz gebundenen Kohlensäure waren ... cm^3 titrirter Salzsäure nothwendig ($1\,cm^3 = 1{\cdot}79\,cm^3\ CO_2$ bei 0° u. 760 *mm*)	Das aus 40 cm^3 Meerwasser durch Dest. mit MgO ausgetriebene Ammoniak gab mit Nessler'schem Reagens dieselbe Gelbfärbung wie ... cm^3 titr. NH_4Cl-Lsg. in gleicher Verdünnung ($1\,cm^3 = 0{\cdot}013\,cm^3\ NH_3$ bei 0° u. 760 *mm*)	Der Destill.-Rückst. v. d. NH_3-Best. mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. weiter destill., lieferte wegen Oxyd. der organischen Substanz neuerdings Ammoniak, das mit Nessler'schem Reagens dieselbe Gelbfärbung gab wie ... cm^3 der titrirten NH_4Cl-Lösung in gleicher Verdünnung	1 cm^3 Meerwasser verbrauchte bei der Volhard'schen Chlortitration ... cm^3 $AgNO_3$-Lösung ($1\,cm^3 = 0{\cdot}00388\,g$ Chlor)	50 cm^3 Meerwasser verbrauchten bei der Schwefelsäuretitration mit K_2CrO_4 als Indicator ... cm^3 $BaCl_2$-Lösung ($1\,cm^3 = 0{\cdot}0264\,g\ SO_4$)
207	1077 B	—	100	—	0·2	0·4	—	—
207	1077 L	133·5	50	2·05	0·1	2·0	—	—
208	534 B	—	4·3	1·75	—	—	5·8	5·7
209	100	—	—	—	—	—	—	—
209	792 B	138	—	—	—	—	—	—
209	792 L	133·5	3·0	2·05	—	—	5·8	5·9
212	100	—	2·2	2·0	—	—	—	—
212	392 B	138	—	—	—	—	—	—
212	392 L	133·5	2·7	1·95	—	—	5·9	5·9
213	100	—	2·6	1·9	—	—	—	—
213	1175 B	138	—	—	—	—	6·0	5·9
213	1175 L	133·5	2·7	—	—	—	6·0	5·9
214	1150 B	133·5	2·2	—	—	—	—	—
215	100	138	2·2	—	—	—	—	—
215	1090 B	133·5	2·75	—	—	—	—	—
			2·15	2·0				

215	1090 L	—	—	—	—	150	1·05	—	—	6·0	5·9
216	685 B	133·5	3·3	—	—	—	—	—	—	—	—
216	685 L	—	—	50	4·8	150	1·8	1·5	2·0	5·9	6·0
219	100	138	2·9	—	—	—	—	—	—	—	—
219	917 B	133·5	2·2	—	—	—	—	—	—	—	—
219	917 L	—	—	50	6·6	150	1·7	1·0	4·0	6·0	5·9
220	100	138	2·85	—	—	—	—	—	—	—	—
220	500	133·5	2·2	—	—	—	—	—	—	—	—
221	100	138	2·9	—	—	—	—	—	—	—	—
221	582 B	133·5	2·35	—	—	—	—	—	—	—	—
225	100	138	3·0	—	—	—	—	—	—	—	—
225	521 B	133·5	2·4	—	—	—	—	—	—	—	—
227	100	138	2·9	—	—	—	—	—	—	—	—
227	910 B	133·5	2 2	—	—	—	—	—	—	—	—
230	100	138	3·0	100	1·2	150	2·05	0·2	0·4	6·1	5 9
230	920 B	133·5	2 2	100	1·7	150	2·0	0·2	0·4	6·0	5·9
230	920 L	—	—	50	6·0	150	1·8	0·8	5·5	6·0	6·0
232	100	138	3 0	—	—	—	—	—	—	—	—
232	314 B	133·5	2·8	—	—	—	—	—	—	—	—
232	314 L	—	—	50	6·3	150	1·7	1·3	2·5	6 0	5 9
234	100	138	3·05	—	—	—	—	—	—	—	—
234	168 B	133·5	2·8	—	—	—	—	—	—	—	—
235	508 L	—	—	—	—	150	1·8	—	—	6·0	6 0
236	100	138	2·95	—	—	—	—	—	—	—	—
236	874 B	133·5	2·25	—	—	—	—	—	—	6·1	6·0
236	874 L	—	—	50	6·5	150	1·8	1·2	3·0	6·1	6·0
238	100	—	—	100	1·6	—	—	0·2	0·4	6·0	6·0
238	842 B	—	—	100	1·3	150	1·95	0·2	0·3	6·1	6·0
250	1180 B	133·5	2·2	—	—	—	—	—	—	—	—
252	958 B	133·5	2·2	—	—	—	—	—	—	—	—
255	100	138	3·0	—	—	—	—	—	—	—	—
255	1100 B	133·5	2·1	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle III.

Originalzahlen, erhalten bei den in Wien ausgeführten Meerwasseranalysen.

Stationsnummer	Schöpftiefe in Metern B = Boden L = Loth	In dem bei 17·5° C. 36·6698 *g* destillirtes Wasser fassenden Pyknometer waren ...*g* Meerwasser von .. °C.		..*g* Meerwasser gaben...*g* CaO und ...*g* $Mg_2P_2O_7$			...*g* Meerwasser gaben...*g* Sulfat-Rückstand und...*g* Platin aus K_2PtCl_6		
4	0	38·0275	21·0	260·3	0·2343	2·2644	52·259	3·1911	0·0695
5	7 B	38·1205	21·7	261·2	0·2508	2·3795	52·502	3·4226	0·0761
7	10 B	38·1845	23·2	261·5	0·2597	2·5338	52·6515	3·6224	0·0807
9	0	38·0055	22·6	260·3	0·2217	2·3374	52·411	3·1805	0·0738
40	0	37·6630	25·4	258·5	0·1689	—	51·769	2·4447	0·0596
44	690 L	37·7005	25·0	227·5	0·1529	—	51·823	2·5180	0·0583
Vor M. H.	40 B	37·6765	25·5	136·3	0·0902	—	51·796	2·4743	0·0623
γ	3·5 B	37·6855	24·2	258·2	0·1695	—	51·847	2·4710	0·0547
μ 85	2160 B	37·7310	22·2	199·2	0·1335	—	51·854	2·5199	0·0540
151	400	37·7325	21·6	258·4	0·1728	—	51·869	2·5202	0·0606
178	45 L	37·7635	22·9	—	—	—	51·959	2·6162	0·0604
179	20	37·7615	22·4	215·0	0·1491	—	52·019	2·6114	0·0694
209	792 L	37·7275	22·6	149·2	0·1002	—	52·017	2·5392	0·0584
236	874 B	37·7275	22·4	225·3	0·1518	—	51·828	2·5293	0·0545

Tabelle IVa.

Mineralbestandtheile des Meerwassers, bezogen auf: Cl = 100.

Nummer der Station	1	1	1	4	5	5	5	6	7	7	7	8	9	10	12	12
Schöpftiefe in Metern: B = knapp über Boden, L = aus Loth	0	5	9 B	0	0	5	7 B	0	0	5	10 B	0	0	0	0	48 B
SO_4	12·63	13·43	12·61	13·08	13·69	14·11	13·93	13·61	13·77	13·76	13·62	12·96	12·76	13·18	12·61	12·82
CO_3	—	—	—	0·31	—	—	0·25	—	—	—	0·18	—	0·21	—	—	—
Br	—	—	—	—	—	—	—	0·305	—	—	0·31	—	—	—	0 29	—
Na	—	—	—	55·18	—	—	54·77	—	—	—	53·85	—	52·39	—	—	—
Mg	—	—	—	6·62	—	—	6·43	—	—	—	6·38	—	6 58	—	—	—
Ca	—	—	—	2·26	—	—	2·24	—	—	—	2·16	—	2·06	—	—	—
K	—	—	—	1·88	—	—	1·90	—	—	—	1·87	—	1 92	—	—	—
Sulfat-Rückstand	—	—	—	215·17	—	—	212·89	—	—	—	209·41	—	205·71	—	—	—
Gesammtsalz berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	180·35	—	—	178·78	—	—	—	175·50	—	172·79	—	—	—

Tabelle IVb.

Mineralbestandtheile des Meerwassers, bezogen auf: Cl = 100.

Nummer der Station	12	16	18	18	18	18	18	27	27	33	33	40	44	46	Vor Mersa Halaïb β	Vor Mersa Halaïb γ
Schöpftiefe in Metern: B = knapp über Boden, L = aus Loth	48 L	0	0	10	100	547 B	547 L	620 B	620 L	100	791 B	0	690 L	870 L	6 B	40 B
SO_4	12·97	13·82	13·83	14·32	14·32	14·07	13·82	14·08	14·32	14·08	14·08	12·91	12·70	12·47	12·25	12·025
CO_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0·29	—	—	0·25	0·16
Br	—	—	0·32	0·33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2·03	2·09	—	—	2·09
K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2·01	1·96	—	—	2·13
Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	205·11	211·04	—	—	210·97
Gesammtsalz berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	171·26	176·39	—	—	176·53

Tabelle IVc.

Mineralbestandtheile des Meerwassers, bezogen auf: Cl = 100.

Nummer der Station	Bei den Korallenriffen vor Mersa Halaïb					55	57	72	75	79	85	85	85	88	95	99
	δ	ι	κ	λ	μ											
Schöpftiefe in Metern: B = knapp über Boden, L = aus Loth	0	21 B	0	2 B	3·5 B	845 L	780 L	1150 L	1804 B	512 B	100	2160 B	2160 L	902 B	611 L	700 B
SO_4	12·89	12·04	12·04	12·48	12·70	12·91	11·66	12·70	12·71	12 70	12 91	12·51	13·13	13·62	12·91	13·24
CO_3	0·01	0·27	—	0·26	0·28	—	—	—	—	—	—	—	0·23	—	0·25	—
Br	0·25	0·26	0·26	0·22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	—	—	—	—	2·04	—	—	—	—	—	—	2·01	—	—	—	—
K	—	—	—	—	1·84	—	—	—	—	—	—	1·76	—	—	—	—
Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	207·00	—	—	—	—	—	—	204·41	—	—	—	—
Gesammtsalz berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	173·04	—	—	—	—	—	—	171·83	—	—	—	—

Tabelle IVd.

Mineralbestandtheile des Meerwassers, bezogen auf: Cl = 100.

Nummer der Station	99	101	101	102	114	119	120	125	125	128	128	129	129	131	131	145
Schöpftiefe in Metern: B = knapp über Boden, L = aus Loth	700 L	1200 B	1200 L	100	780 L	990 L	828 B	100	880 L	1168 B	1168 L	806 B	806 L	760 B	760 L	62 L
SO_4	13·24	13·24	13·47	13·13	13·47	13·58	13·85	13·85	14·07	14·07	13·84	13·62	14·21	13·97	13·62	13·39
CO_3	0·24	—	0·24	0·26	0·24	0·25	0·28	0·27	0·25	0·28	0·25	0·27	0·23	0·28	0·26	0·24
Ca	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gesammtsalz berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle IVe.

Mineralbestandtheile des Meerwassers, bezogen auf: Cl = 100.

Nummer der Station	151	153	153	155	165	165	166	178	178	179	179	189	208	209	212	213
Schöpftiefe in Metern: B = knapp über Boden, L = aus Loth	400	300	900 L	740 L	1012 B	1012 L	564 B	45 B	45 L	20	50 L	72 B	534 B	792 L	392 L	1175 B
SO_4	13·39	23 62	13 85	13·58	14·08	13·85	13·85	13·61	13·62	13·39	13·61	13·39	13·35	13·81	13·58	13·35
CO_3	—	0·26	0·27	0·25	0·29	0·27	0·29	0·30	0·27	—	0·26	—	—	—	0·28	0·27
Ca	2·075	—	—	—	—	—	—	—	—	2·12	—	—	—	2·19	—	—
K	2 039	—	—	—	—	—	—	—	2·06	2 29	—	—	—	2·06	—	—
Sulfat-Rückstand	211·04	—	—	—	—	—	—	—	222·37	214·59	—	—	—	222·98	—	—
Gesammtsalz berechnet aus spec. Gew.	176·78	—	—	—	—	—	—	—	186·38	179·42	—	—	—	186·51	—	—

Tabelle IVf.

Mineralbestandtheile des Meerwassers, bezogen auf: Cl = 100.

Nummer der Station	213	215	216	219	230	230	230	232	235	236	236	238	238
Schöpftiefe in Metern: B = knapp über Boden L = aus Loth	1175 L	1090 L	685 L	917 L	100	920 B	920 L	314 L	508 L	874 B	874 L	100	842 B
SO_4	13·35	13·35	13·85	13·35	13·13	13·35	13·62	13·35	13·62	13·39	13·39	13·62	13·39
CO_3	0·26	0·23	0·25	0·23	0·28	0·27	0·25	0·23	0·25	—	0·24	—	0·26
Ca	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2·09	—	—	—
K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1·84	—	—	—
Sulfat-Rückstand	—	—	—	—	—	—	—	—	—	211·97	—	—	—
Gesammtsalz berechnet aus spec. Gew.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	177·00	—	—	—

Tabelle V.

Mineralbestandtheile des Meerwassers, bezogen auf: aus spec. Gew. berechnetes Gesammtsalz = 100.

Nummer der Station	4	5	7	9	40	44	Vor Mersa Halaïb γ	Vor Mersa Halaïb μ	85	151	178	179	209	236
Schöpftiefe in Metern B = knapp über Boden L = aus Loth	0	7 B	10 B	0	0	690 L	40 B	3 5 B	2160 B	400	45 L	20	792 L	874 B
Cl	55·45	55 93	56·98	57·88	58·39	56·69	56·65	57·79	58·20	56·57	53·65	55 74	53·62	56·50
SO_4	7·256	7·789	7·760	7·384	7·540	7·198	6·812	7·337	7 278	7 575	7·306	7·465	7·404	7 566
CO_3	0·174	0·139	0·102	0·122	0·168	—	0 093	0·163	—	—	0·147	—	—	—
Br	—	—	0·175	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na	30·596	30·637	30·681	30·319	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	3·674	3·597	3·632	3·808	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	1·256	1·253	1·230	1·194	1·184	1·182	1·183	1·177	1·172	1·174	—	1·180	1·175	1·181
K	1·044	1·064	1·068	1 110	1·173	1·113	1 209	1·064	1·024	1·153	1·107	1·277	1·105	1·037
Sulfat-Rückstand	119·306	119·079	119·322	119·055	119·764	119·642	119·512	119·625	118·960	119·376	119·307	119·604	119·552	119·754

Tabelle

Analyse der Grundproben. (Gewichts-

Stationsnummer	Meerestiefe in Metern L = Loth D = Dredsche (Schleppnetz)	Art der Grundprobe (Bezeichnung des analysirten Theiles der Grundprobe)	Sauerstoff-Aufnahme aus kochender alkalischer $KMnO_4$-Lösung	Ammoniak	
				beim Kochen mit Wasser und Magnesia überdestillirend	sich bildend bei der Oxydation der organischen Substanz
12	48 L	Gelblich-grauer Schlamm, durch Schlämmen von viel grauem, aus Muschelresten bestehendem Sand getrennt	0·800	0·0033	0·0400
27	620 D	In der Dredsche war 1500 *kg* durchaus hellgelbl. Schlamms. Etwas davon wurde mit destil. Wasser geschlämmt, wobei nur ganz wenig Sandartiges im Rückstand blieb. Zur Analyse diente der feinste Theil des Schlammes	0·400	0·0022	0·0109
33	791 D	Feinster Theil des lehmartigen, kleine scharfkantige und spitze Muscheln enthaltenden Schlammes	0·304	0·0014	0·0119
33	791 D	Sehr hartes Krustensteinstückchen	0·184	0·0007	0·0031
42	700 L	Feinster Theil des lehmartigen, kleine Muscheln enthaltenden Schlammes	0·377	0·0016	0·0195
46	870 L	Feinster Theil des lehmartigen, wegen des Gehaltes an kleinen Muscheln sich sandig anfühlenden Schlammes	0·360	0·0010	0·0143
85	2160 L	Feinster Theil des dunkelrothbraunen, kleine scharfkantige und spitze Muscheln enthaltenden Schlammes	0·185	0·0012	0·0100
86	2160 D. Bei 3600 *kg* Zug war der Netzsack gerissen. Auf seinem Eisenrahmen kam ein 30 *cm* lang., 10 *cm* breit., 6 *cm* dick. Krustensteinst. herauf. Zw. den Maschen des Netzes waren kleine Krustensteinst. u. Klümpchen dunkelbr. Schlammes	Hellbraune Krustensteinstücke (ohne Stich ins Roth wie der Schlamm von Stat 85), einige wenige ganz kleine, kaum 1 *mm* weite Löcher (von Bohrwürmern) aufweisend, leichter zu zerreiben als das Krustensteinstückchen von Stat. 33. Die blanke Seite wenig dunkler als die mit Lehm behaftete. Helles Pulver gebend	0·080	0·0015	0·0020
86		Ein etwas mehr als haselnussgross., sehr unregelmässig geformtes, vielfach eingekerbtes und gefurchtes Steinstückchen, fast allseitig dunkelgrau, nur an einer Ecke heller u. mit gelbl. Lehm behaftet (daselbst am Meeresgr. auf Lehm aufgelegen). Durch die ganze Masse braun	0·116	0·0013	0·0027
86		Ein rundliches, etwas mehr als haselnussgrosses, leicht zerreibliches Stück, innen fast weiss, mit äusserer blaugrauer Zone, zu äusserst einen dünnen graubraunen Überzug aufweisend. Das weisse Innere mit HCl stark brausend, zum Theil jedoch in HCl unlöslich	0·240	0·0031	0·0054
86		Zwei platte Gesteinstückchen, 5 *mm* dick, 1·5 und 3 cm^3 gross, rothbraun, stellenweise dunkelrothbraun (an vertieften Stellen der sehr rauhen Oberfläche). Leicht zerbrechlich. An den Bruchflächen theils rothbraun, theils dunkelrothbraun, theils fast schwarz	0·211	0·0033	0·0060

VI a.

procente der lufttrockenen Grundproben.)

Wasser				Als in kochender Salzsäure löslich vorhanden							
als Feuchtigk. in den mit destil. Wasser gewaschenen, event. gepulverten Grundproben	aus den lufttrockenen Grundproben bei 100° weggehend	In Salzsäure und Sodalösung unlöslicher Theil	CO_2	CaO	MgO	Gewicht des mit NH_3 erhaltenen feuchten Fe-Al-Niederschlages	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	K_2O	Na_2O
106·25	6·25	22 12	24·00	26·5	0·33	124	3·76	1·69	0·007	—	—
73·77	0·00	14·00	31·98	35·1	2·04	75	2·97	0·36	0·017	0·83	0·83
90 22	1·09	8·25	35·65	37·0	1·48	96	1 78	1 51	0·008	0·40	0·23
43·44	0·00	2·00	43·65	44·8	2·82	77	0·90	1·10	0·008	0·14	0·14
114·28	—	—	27·14	—	—	—	—	—	—	—	—
91·07	—	—	28·16	—	—	—	—	—	—	—	—
130·12	1·81	12·09	(34·66)	34·2	0·94	204	3·92	3·32	0·082	0·40	0·44
50·00	0·00	2·67	40·34	43·9	3·60	64	0·83	1 51	0·067	0·24	0·16
33·90	0·00	1·00	44·16	44·9	3·84	42	0·63	0 69	0·17	—	—
64·52	2·15	4·30	14·86	16·3	3·87	499	8·82	8·39	0·024	—	—
39·06	7·03	6·25	(11·20)	5·90	0·84	915	9·06	20·64	0·005	—	—

Tabelle

Analyse der Grundproben. (Gewichts-

Stationsnummer	Meerestiefe in Metern L = Loth D = Dredsche (Schleppnetz)	Art der Grundprobe (Bezeichnung des analysirten Theiles der Grundprobe)	Sauerstoff-Aufnahme aus kochender alkalischer $KMnO_4$-Lösung	Ammoniak	
				beim Kochen mit Wasser und Magnesia überdestillirend	sich bildend bei der Oxydation der organischen Substanz
88	902 D	Circa 5 *mm* dicke, sehr unregelmässig geformte, stellenweise durchlöcherte und einige Wurmröhren tragende, fast allseitig dunkelgraubraune Krustensteine. Nur wenige Stellen mit Lehm bedeckt. Das Pulver der Steine war weisslich-gelblich.	0·204	0·0014	0·0051
101	1200 L	Feinster Theil des lehmartigen, etwas dunkler als gewöhnlich gefärbten Schlammes, welchem wenige spitze und viele abgerundete kleine Muscheln beigemengt waren (auch Schlacke und gebrannte Thonstücke mit verkoksten Kohlentheilen vom Rost eines Dampfers).	0·260	0·0024	0·0071
145	62 L	Feinster Theil des grauen, zähen, Thongeruch besitzenden Schlammes, der keinen oder fast keinen Sand (einige kleine Muscheln) enthielt.	0·800	0·0021	0·0464
153	900 L	Feinster Theil des röthlich-gelblichen, viele kleine Muscheln und einige erbsengrosse und etwas grössere Stücke von Krustensteinen enthaltenden Schlammes	0·320	0·0014	0·0119
155	740 L	Feinster Theil des lehmartigen Schlammes	0·250	0·0014	0·0091
179	50 L	Feinster Theil des hellgrauen, ganz wenig Sand (Muscheln) enthaltenden Schlammes	0·720	0·0034	0·0414
207	1077 L	Feinster Theil des röthlich-bräunlichen, mit etwas Sand und einigen kleinen Steinchen (Stückchen von Krustensteinen) untermischten Schlammes.	0·100	0·0019	0·0094
216	685 L	Feinster Theil des hellbraunen, mit Sand untermischten Schlammes	0·080	0·0025	0·0113
219	917 L	Feinster Theil des hellgelblichbraunen, mit Sand untermischten Schlammes	0·322	0·0020	0·0103
236	874 L	Feinster Theil des bräunlichen, feinsandigen, viele schwarze Punkte aufweisenden Schlammes	0·468	0·0039	0·0175

VI b.

procente der lufttrockenen Grundproben.)

Wasser		In Salzsäure und Sodalösung unlöslicher Theil	CO_2	Als in kochender Salzsäure löslich vorhanden						K_2O	Na_2O
als Feuchtigk. in den mit destil. Wasser gewaschenen, event. gepulverten Grundproben	aus den lufttrockenen Grundproben bei 100° weggehend			CaO	MgO	Gewicht des mit NH_3 erhaltenen feuchten Fe-Al-Niederschlages	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO		
35·95	1 37	3·59	38·40	41·7	4·00	73	.2·16	1·11	0·005	—	—
89·66	—	—	33·88	—	—	—	—	—	—	—	—
119·39	2·04	16·01	23·13	24·7	1·65	149	5·07	0·83	0·008	0·74	0·77
88·52	—	—	33·88	—	—	—	—	—	—	—	—
83·97	1·28	6·91	30·80	36·9	1 89	114	2·50	0·80	0·004	0·32	0·29
106·13	—	—	26·15	—	—	—	—	—	—	—	—
88·17	1·07	11·55	30·80	32 2	2·14	129	3·33	1·27	0·016	0·45	0·25
84·52	—	—	15·40	—	—	—	—	—	—	—	—
92·96	—	—	26·97	—	—	—	—	—	—	—	—
94·87	—	—	11 89	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle

Analyse der Grundproben. (Gewichts-

Stationsnummer	Meerestiefe in Metern L = Loth D = Dredsche (Schleppnetz)	Art der Grundprobe (Bezeichnung des analysirten Theiles der Grundprobe)	Sauerstoff-Aufnahme aus kochender alkalischer $KMnO_4$-Lösung	Ammoniak	
				beim Kochen mit Wasser und Magnesia überdestillirend	sich bildend bei der Oxydation der organischen Substanz
88	902 D	Circa 5 *mm* dicke, sehr unregelmässig geformte, stellenweise durchlöcherte und einige Wurmröhren tragende, fast allseitig dunkelgraubraune Krustensteine. Nur wenige Stellen mit Lehm bedeckt. Das Pulver der Steine war weisslich-gelblich.	0·204	0·0014	0·0051
101	1200 L	Feinster Theil des lehmartigen, etwas dunkler als gewöhnlich gefärbten Schlammes, welchem wenige spitze und viele abgerundete kleine Muscheln beigemengt waren (auch Schlacke und gebrannte Thonstücke mit verkoksten Kohlentheilen vom Rost eines Dampfers).	0·260	0·0024	0·0071
145	62 L	Feinster Theil des grauen, zähen, Thongeruch besitzenden Schlammes, der keinen oder fast keinen Sand (einige kleine Muscheln) enthielt.	0·800	0·0021	0·0464
153	900 L	Feinster Theil des röthlich-gelblichen, viele kleine Muscheln und einige erbsengrosse und etwas grössere Stücke von Krustensteinen enthaltenden Schlammes	0·320	0·0014	0·0119
155	740 L	Feinster Theil des lehmartigen Schlammes	0·250	0·0014	0·0091
179	50 L	Feinster Theil des hellgrauen, ganz wenig Sand (Muscheln) enthaltenden Schlammes	0·720	0·0034	0·0414
207	1077 L	Feinster Theil des röthlich-bräunlichen, mit etwas Sand und einigen kleinen Steinchen (Stückchen von Krustensteinen) untermischten Schlammes.	0·100	0·0019	0·0094
216	685 L	Feinster Theil des hellbraunen, mit Sand untermischten Schlammes	0·080	0·0025	0·0113
219	917 L	Feinster Theil des hellgelblichbraunen, mit Sand untermischten Schlammes	0·322	0·0026	0·0103
236	874 L	Feinster Theil des bräunlichen, feinsandigen, viele schwarze Punkte aufweisenden Schlammes	0·468	0·0039	0·0175

VI b.

procente der lufttrockenen Grundproben.)

Wasser		In Salzsäure und Sodalösung unlöslicher Theil	CO_2	Als in kochender Salzsäure löslich vorhanden						K_2O	Na_2O
als Feuchtigk. in den mit destil. Wasser gewaschenen, event. gepulverten Grundproben	aus den lufttrockenen Grundproben bei 100° weggehend			CaO	MgO	Gewicht des mit NH_3 erhaltenen feuchten Fe-Al-Niederschlages	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO		
35·95	1 37	3·59	38·40	41·7	4·00	73	2·16	1·11	0·005	—	—
89·66	—	—	33·88	—	—	—	—	—	—	—	—
119·39	2·04	16·01	23·13	24·7	1·65	149	5·07	0·83	0·008	0·74	0·77
88·52	—	—	33·88	—	—	—	—	—	—	—	—
83·97	1·28	6·91	30·80	36·9	1 89	114	2·50	0·80	0·004	0·32	0·29
106·13	—	—	26·15	—	—	—	—	—	—	—	—
88·17	1·07	11·55	30·80	32 2	2·14	129	3·33	1·27	0·016	0·45	0·25
84·52	—	—	15·40	—	—	—	—	—	—	—	—
92·96	—	—	26·97	—	—	—	—	—	—	—	—
94·87	—	—	11 89	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle

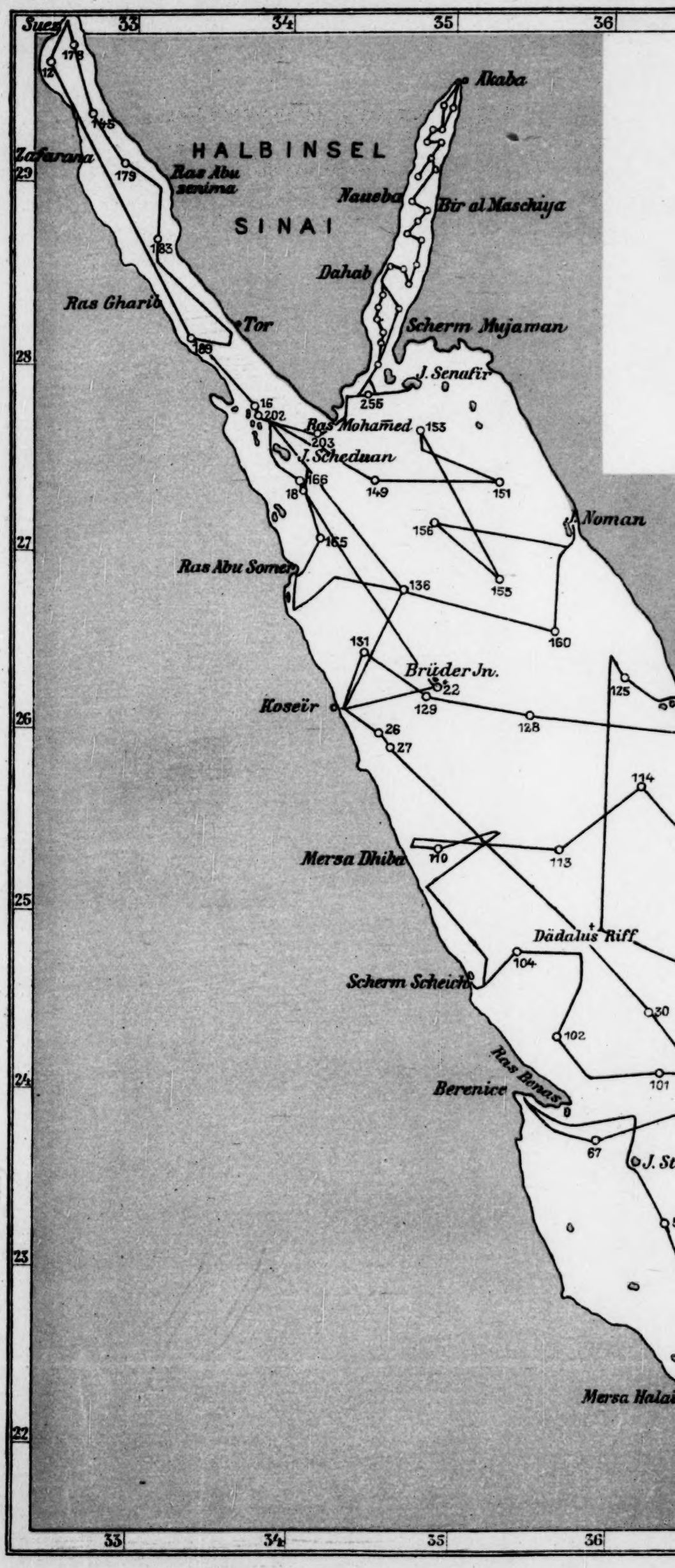
Originalzahlen, erhalten bei

Stationsnummer	Meerestiefe in Metern L = Loth D = Dredsche (Schleppnetz)	...*g* mit destillirtem Wasser gewaschener, vorher event. gepulverter, nasser Grundprobe verloren beim Liegen an der Luft ...*g* und dann bei 100° ...*g* an Gewicht			...*g* nasser Grundprobe verbrauchten ... cm^3 titrirter (alkalischer) $KMnO_4$-Lösung ($1 cm^3 = 0{\cdot}00008$ *g* Sauerstoff)		Das durch Kochen mit Wasser und MgO aus ...*g* nasser Grundprobe ausgetriebene Ammoniak entsprach bei der colorimetrischen Prüfung ... cm^3 titrirter Salmiaklösung ($1 cm^3 = 0{\cdot}00001$ *g* NH_3)		Das beim Weiterdestilliren mit alkalischem $KMnO_4$ übergegangene Ammoniak entsprach ... cm^3 derselben Salmiaklösung	Zur Austreibung der Kohlensäure aus ...*g* nasser Grundprobe waren ... cm^3 titrirter Salzsäure ($1 cm^3 = 0{\cdot}00352$ *g* CO_2) nothwendig	
12	48 L	0·33	0·17	0·01	0·1	5·0	0·3	0·5	6·0	0·16	5·45
27	620 D	0·53	0·225	0·00	0·1	3·0	0·4	0·5	2·5	0·15	7·8
33	791 Dα	0·875	0·415	0·005	0·15	3·0	0·4	0·3	2·5	0·15	8·0
33	791 Dβ	0·875	0·265	0·00	0·15	2·3	0·4	0·2	0·9	0·15	12·4
42	700 L	0·6	0·32	—	0·15	3·3	0·4	0·3	3·7	0·15	5·45
46	870 L	1·07	0·51	—	0·15	3·6	0·4	0·2	3·0	0·15	6·4
85	2160 L	1·91	1·08	0·015	0·15	1·5	0·4	0·3	1·8	0·15	6·4
86	2190 Dα	3·45	1·15	0·00	0·15	1·0	0·4	0·4	0·7	0·17	12·95
86	2190 Dβ	1·58	0·40	0·00	0·15	1·6	0·4	0·4	0·8	0·15	13·8
86	2190 Dγ	1·53	0·60	0·02	0·15	2·7	0·21	0·4	0·7	0·15	3·8
86	2190 Dδ	3·56	1·00	0·18	0·15	2·9	0·21	0·5	0·9	0·15	3·5
88	902 D	4·16	1·10	0·04	0·15	2·8	0·4	0·4	1·5	0·15	12·0
101	1200 L	13·2	6·24	—	0·15	2·6	0·4	0·5	1·5	0·15	7·7
145	62 L	2·15	1·17	0·02	0·15	7·0	0·3	0·3	6·5	0·15	4·6
153	900 L	3·45	1·62	—	0·15	3·2	0·4	0·3	2·5	0·15	7·7
155	740 L	2·87	1·31	0·02	0·15	2·5	0·4	0·3	2·0	0·15	7·0
179	50 L	3·36	1·73	—	0·15	6·3	0·3	0·5	6·0	0·15	5·2
207	1077 L	1·75	0·82	0·01	0·15	1·0	0·3	0·3	1·5	0·15	7·0
216	685 L	1·55	0·71	—	0·15	0·8	0·3	0·4	1·8	0·15	3·5
219	917 L	1·37	0·66	—	0·15	3·1	0·3	0·4	1·6	0·15	5·9
236	874 L	0·76	0·37	—	0·15	4·5	0·3	0·6	2·7	0·15	2·6

VII.

den Analysen der Grundproben.

...*g* bei 100° getrockneter Grundprobe gaben										
		eine salzsaure Lösung, aus welcher erhalten wurden:								
	...*g* in Salzsäure und Sodalösung Unlösliches	*g* $CaCO_3$	*g* $Mg_2P_2O_7$	mit Ammoniak *g* nassen Al-Fe-Niederschlages	die Hälfte des Al-Fe-Niederschlages gab		Mangan, bei der colorimetr. Prüfung entsp....cm^3 titrirter $MnSO_4$-Lösung (1 $cm^3 = 0{\cdot}0125$ *g* MnO)	...*g* bei 100° getrockneter Grundprobe, mit Flusssäure aufgeschlossen, gaben		...*g* $KCl + NaCl$ und...*g* K_2PtCl_6
					g $Al_2O_3+Fe_2O_3$	FeO entsp...cm^3 titr. $KMnO_4$-Lösung ($1 cm^3 = 0{\cdot}00254$ *g* Fe_2O_3)				
3·09	0·73	1·56	0·03	4·1	0·09	11·0	0·02	—	—	—
3·00	0·42	1·88	0·17	2·2	0·05	2·1	0·04	2·045	0·0587	0·0871
3·00	0·25	2·00	0·125	2·9	0·05	9·0	0·02	2·0177	0·0220	0·0425
3·00	0·06	2·40	0·235	2·3	0·03	6·5	0·02	2·037	0·0099	0·0148
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3·00	0·37	1·87	0·08	6·25	0·11	20·0	0·2	2·025	0·0302	0·0426
3·00	0·08	2·35	0·30	1·9	0·035	8·9	0·16	1·962	0·0130	0·0247
3·00	0·03	2·41	0·32	1·25	0·02	4·1	0·4	—	—	—
0·91	0·04	0·27	0·10	4·6	0·08	15·4	0·018	—	—	—
2·38	0·16	0·27	0·06	23·4	0·38	104	0·01	—	—	—
3·02	0·11	2·28	0·34	2·2	0·05	6·7	0·013	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3·00	0·49	1·35	0·14	4·6	0·09	5·0	0·02	2·062	0·0553	0·0807
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3·00	0·21	2·01	0·16	3·5	0·05	4·8	0·01	2·001	0·0213	0·0332
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3·00	0·35	1·74	0·18	3·9	0·07	7·6	0·04	2·008	0·0239	0·0473
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—


Suez
33
34
35
36
Akaba
HALBINSEL
SINAI
Zafarana
Ras Abu senima
Naueba
Bir al Maschiya
Dahab
Ras Gharib
Tor
Scherm Mujaman
J. Senafir
Ras Mohamed
J. Schedwan
J. Noman
Ras Abu Somer
Brüder Jn.
Koseïr
Mersa Dhiba
Dädalus Riff
Scherm Scheich
Ras Benas
Berenice
Mersa Halai
29
28
27
26
25
24
23
22
178
12
145
179
183
189
16
202
203
255
153
166
18
149
151
156
165
136
155
160
131
22
129
125
128
26
27
114
110
113
104
102
30
101
67

37 38 39 v. Greenwich

Expedition S. M. S. „Pola"

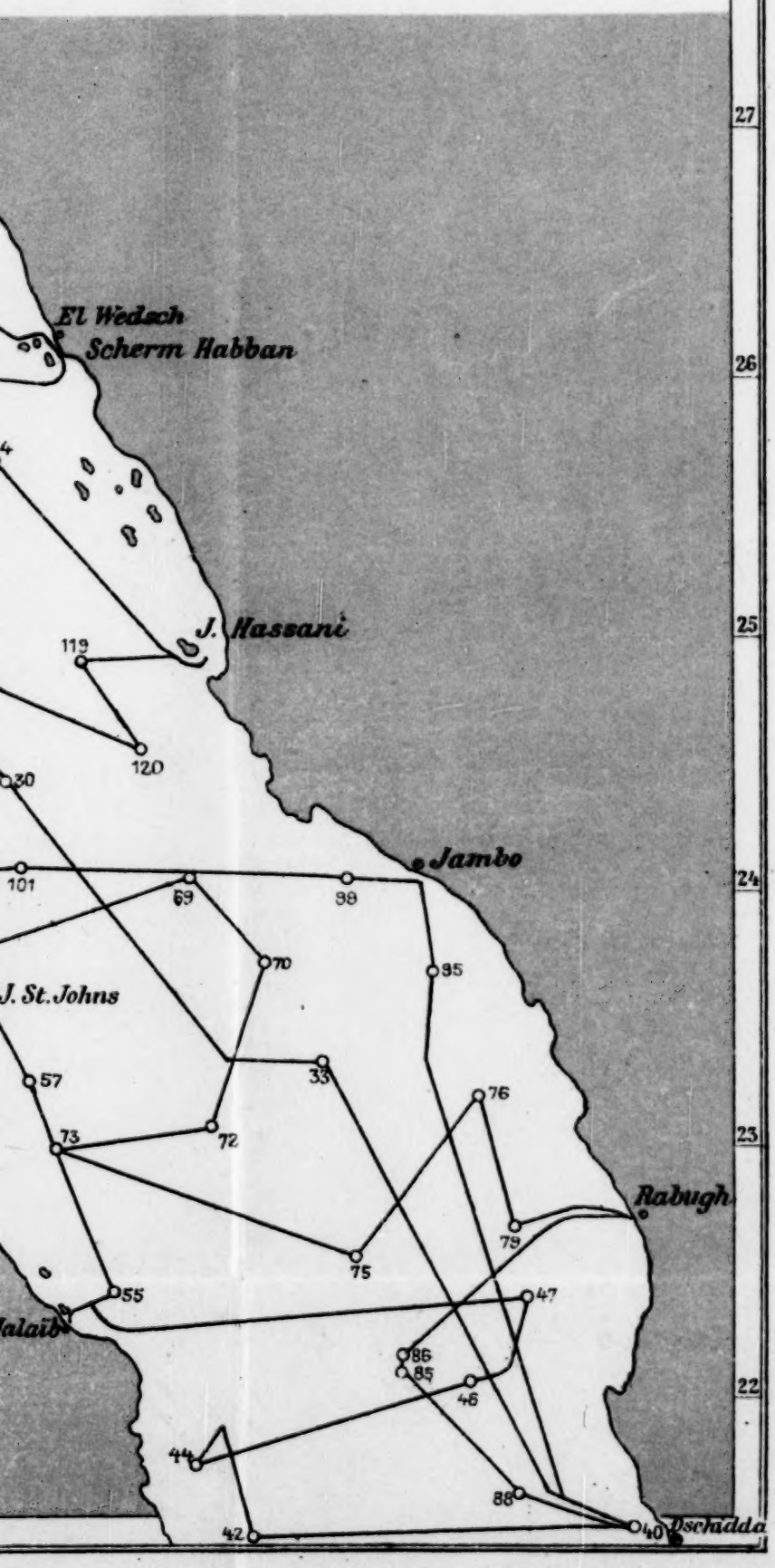
in der nördlichen Hälfte

des

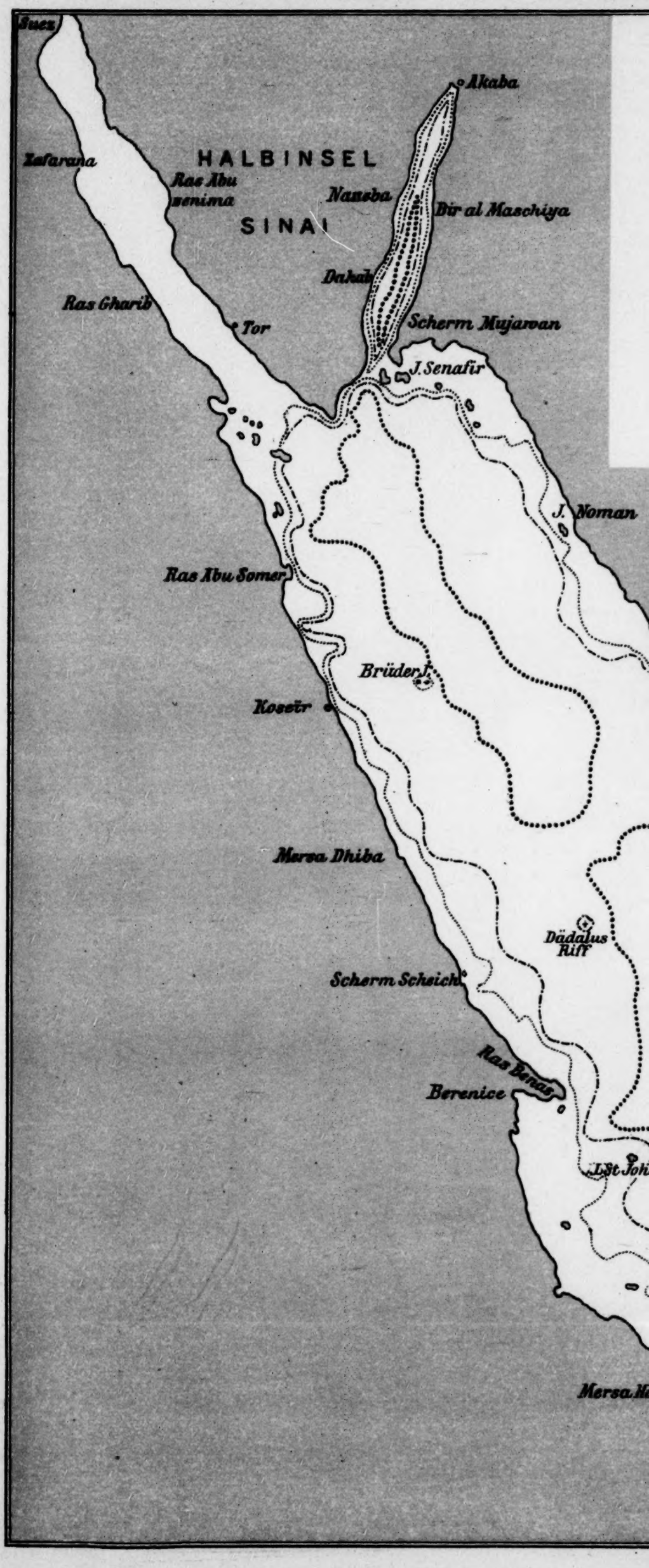
ROTHEN MEERES.

October 1895 bis Mai 1896.

——o—— *Route mit Angabe der Beobachtungsstationen, von welchen chemische Analysen des Meerwassers oder des Meeresgrundes vorliegen.*

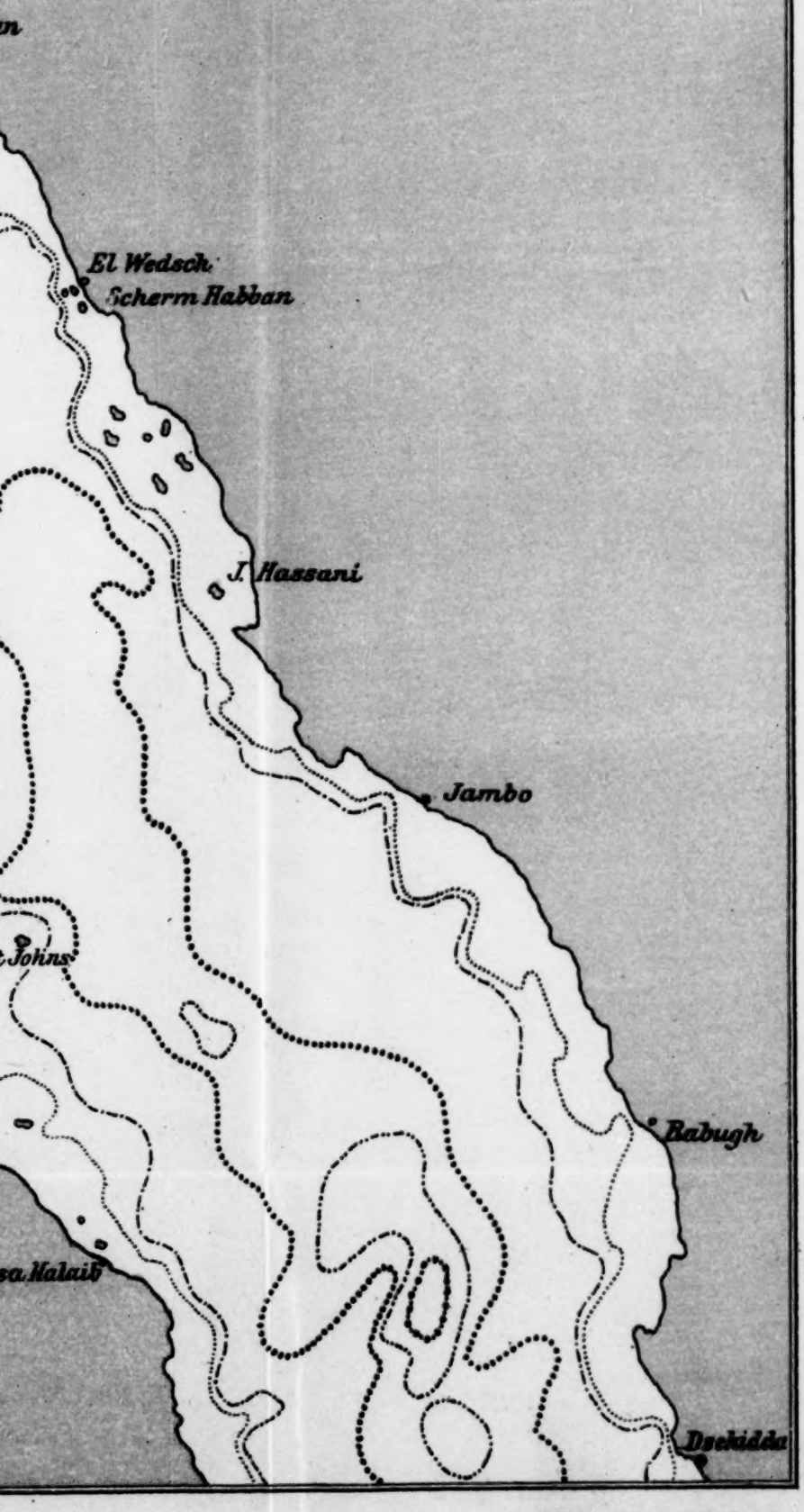


Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.

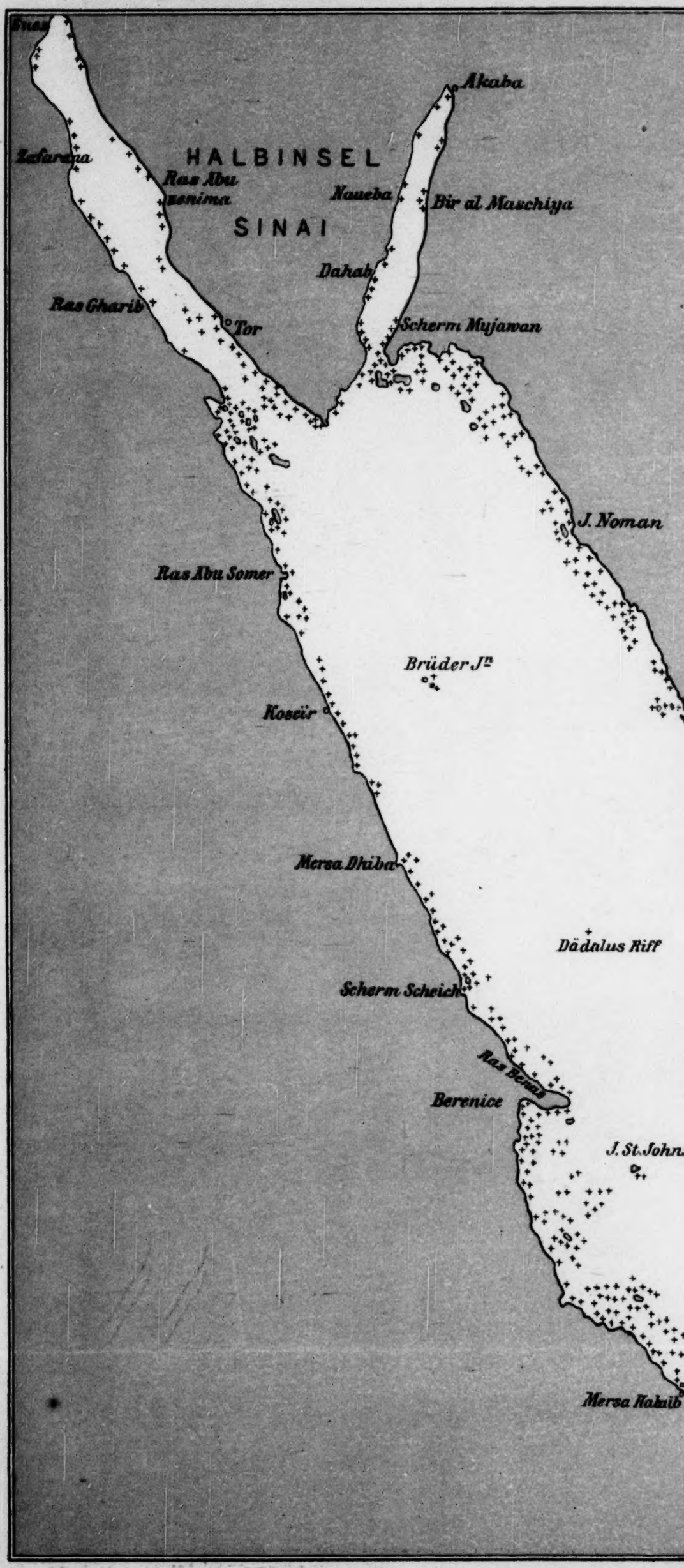

Suez
Akaba
HALBINSEL
SINAI
Tafarana
Ras Abu zenima
Nameba
Dir al Maschiya
Dakab
Ras Gharib
Tor
Scherm Mujawan
J. Senafir
J. Noman
Ras Abu Somer
Brüder I.
Kosetr
Mersa Dhiba
Dädalus Riff
Scherm Scheich
Ras Benas
Berenice
I. St. Joh
Mersa K

Tiefenverhältnisse
in der nördlichen Hälfte des
ROTHEN MEERES.

..... 200 Meter
-.-.-.-.-.-. 500 .
..... 1000 .
---------- 1500 .
•••••••••• 2000 .

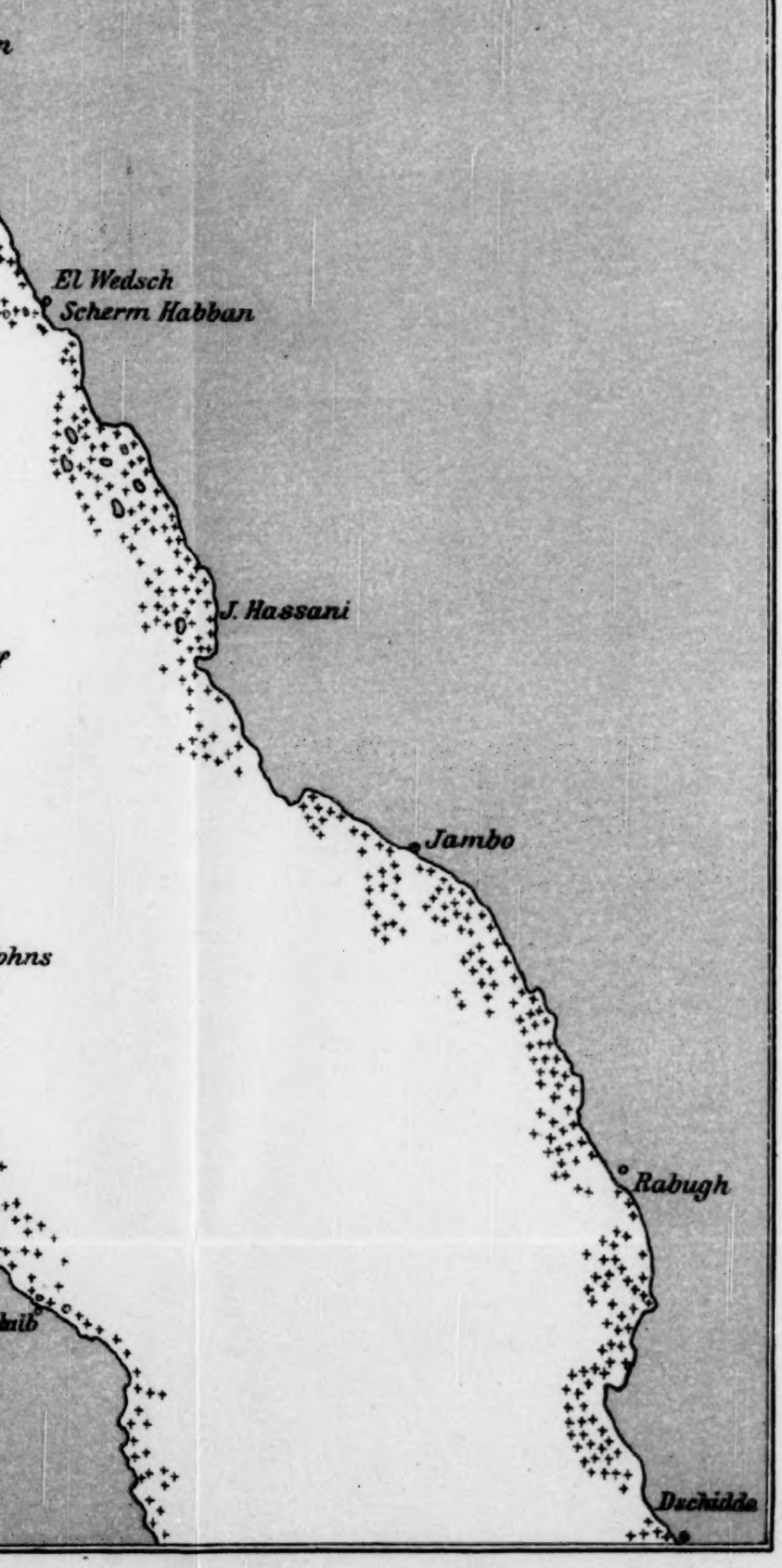


Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.

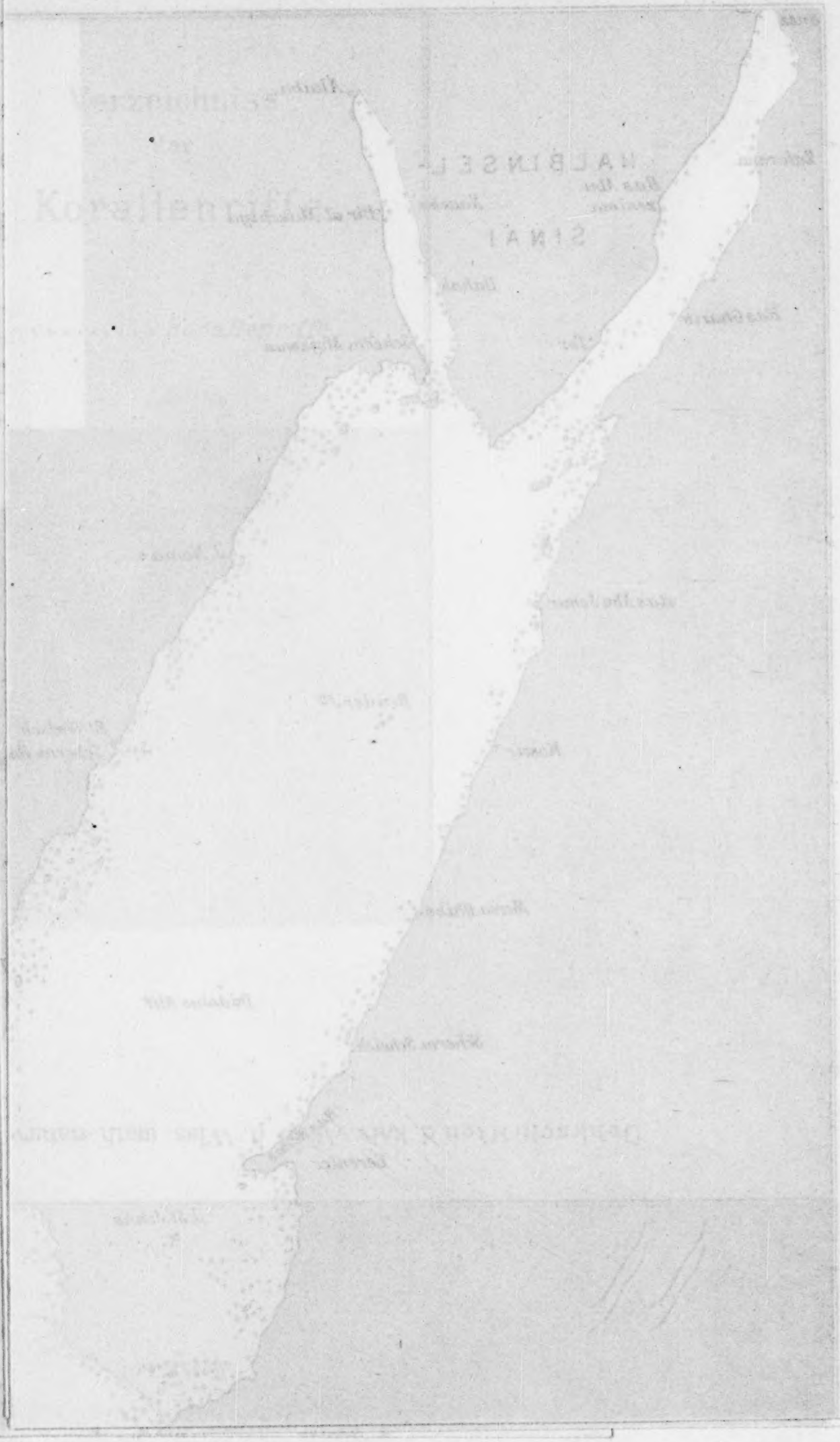

Suez
Akaba
Zafarana
HALBINSEL
SINAI
Ras Abu
zenima
Naueba
Bir al Maschiya
Dahab
Ras Gharib
Tor
Scherm Mujawan
J. Noman
Ras Abu Somer
Brüder Jr
Koseïr
Mersa Dhiba
Dädalus Riff
Scherm Scheich
Ras Benas
Berenice
J. St. John
Mersa Halaib

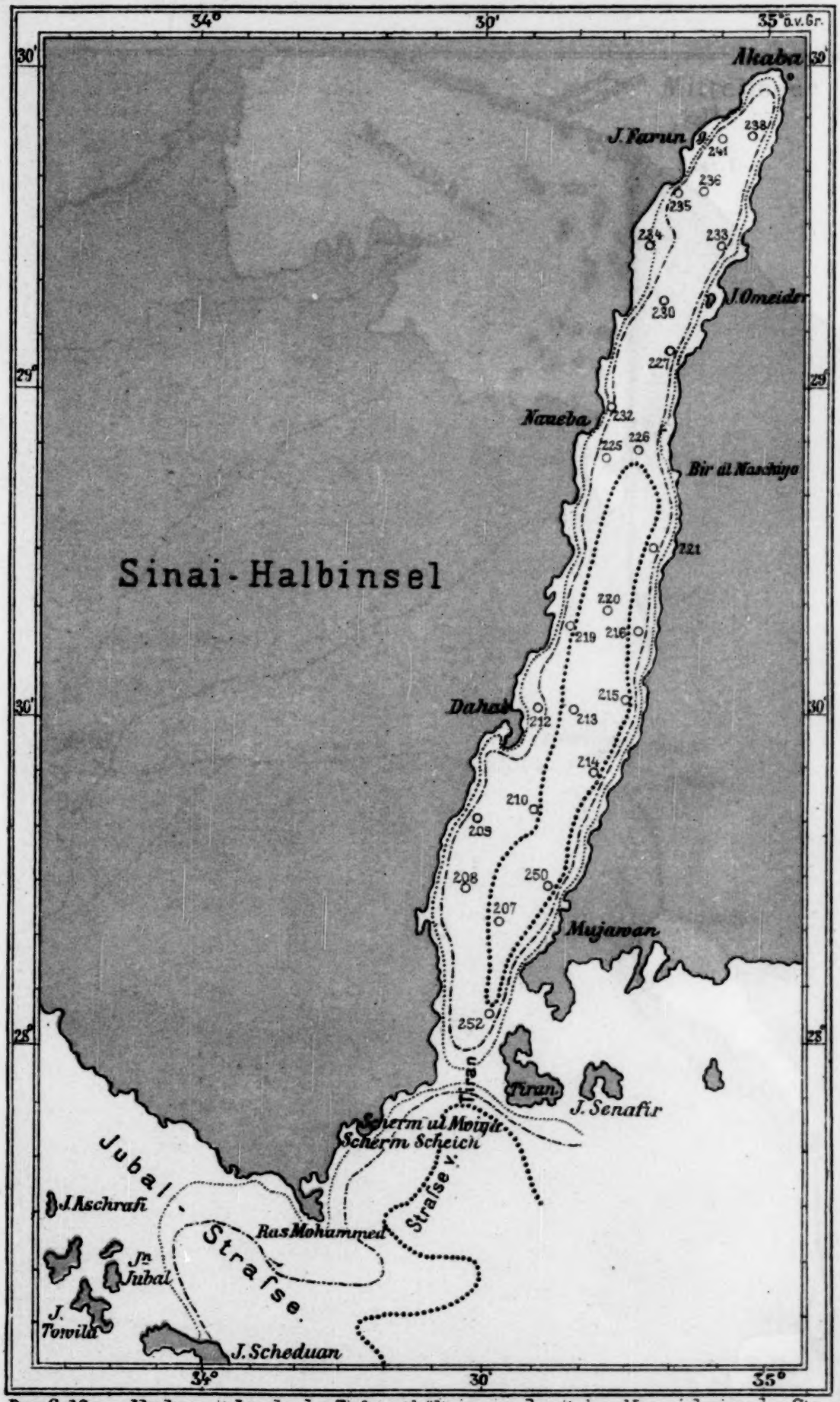
Verzeichniss
der
Korallenriffe.

..... *Korallenriffe.*



Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.

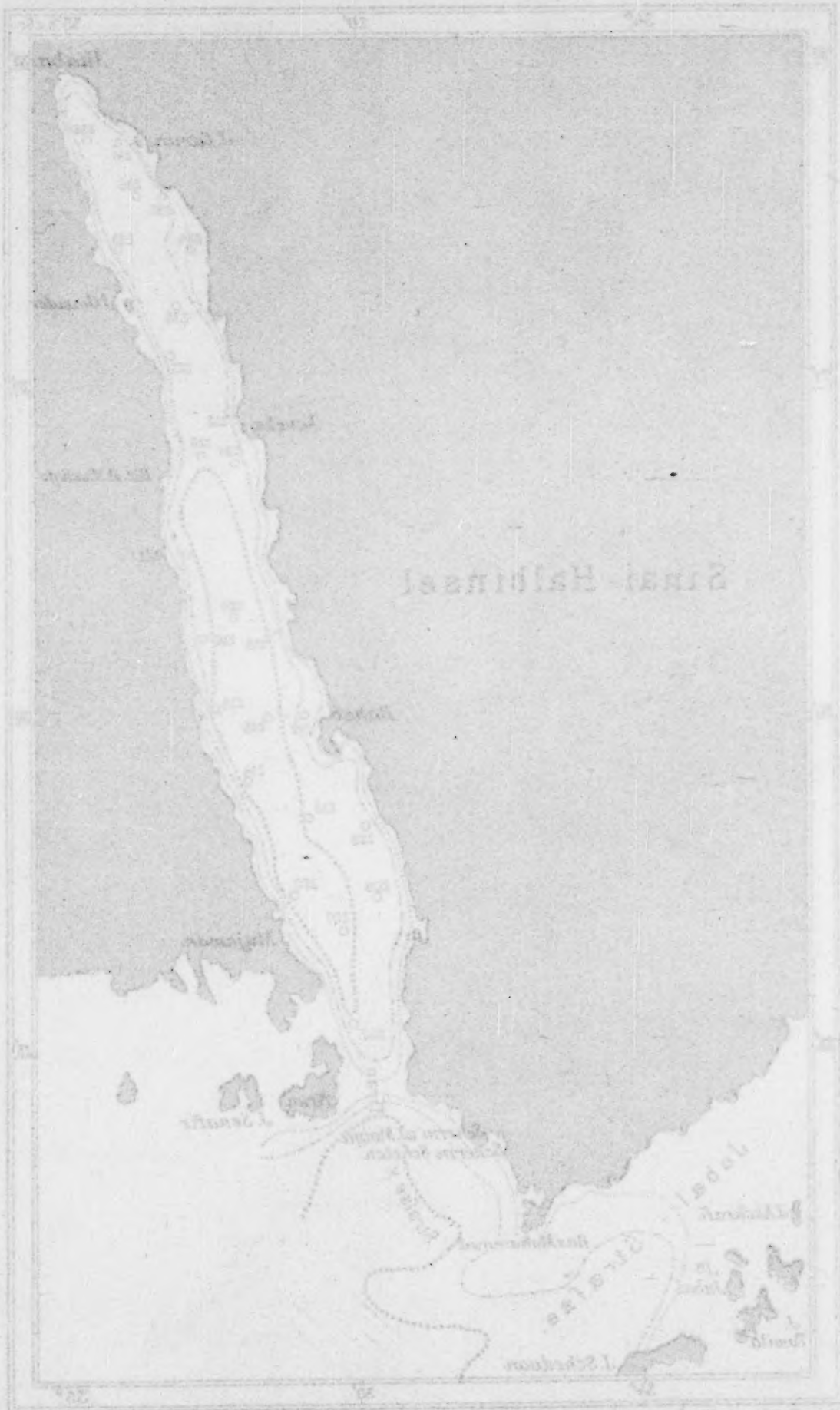


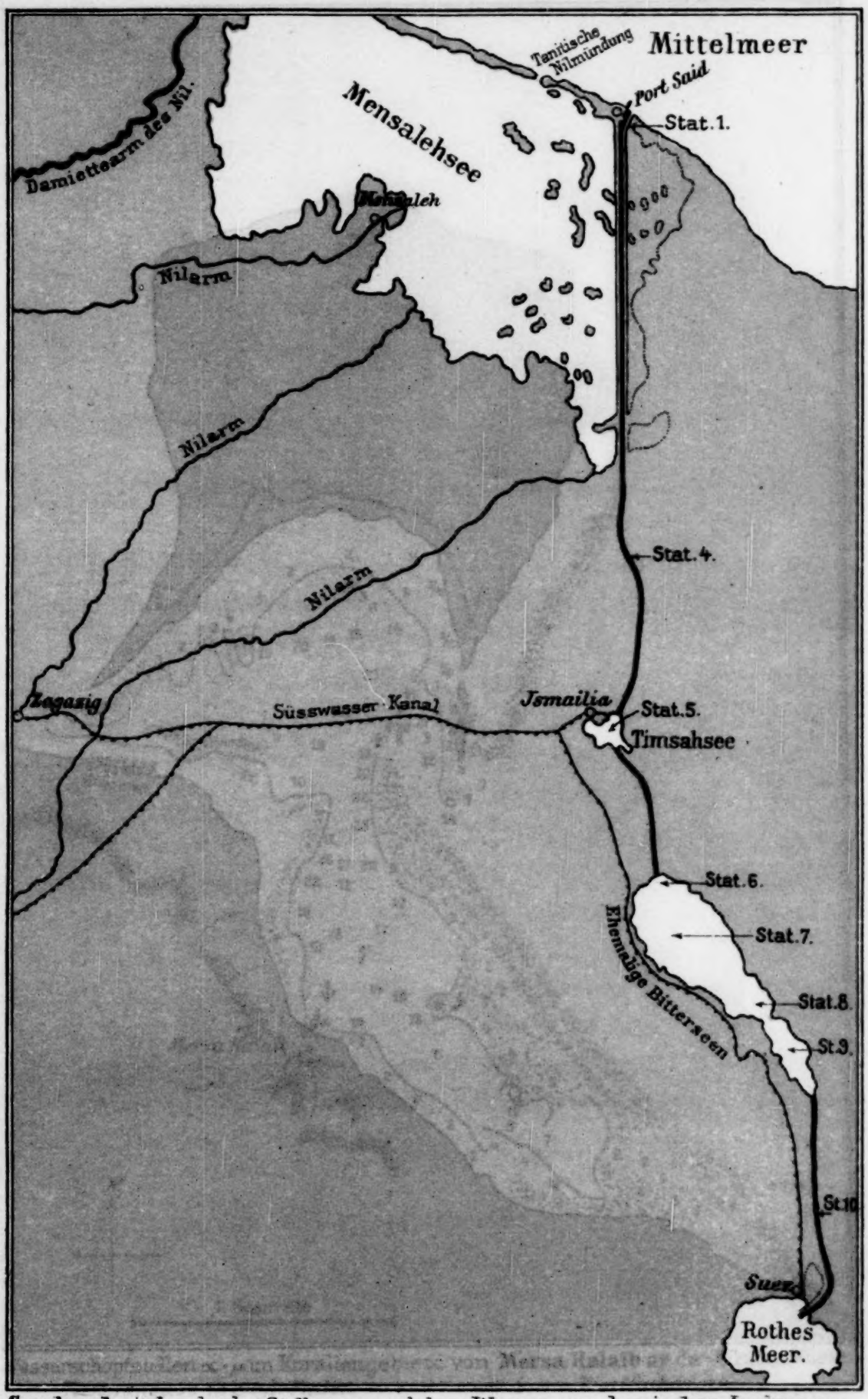


Der Golf von Akaba mit Angabe der Tiefenverhältnisse und mit dem Verzeichniss der Stationen, an welchen Wasser- oder Grundproben zur chemischen Untersuchung genommen wurden.

Tiefenlinien: ..... *200 m,* _ _ _ _ *500 m,* ..... *1000 m.*

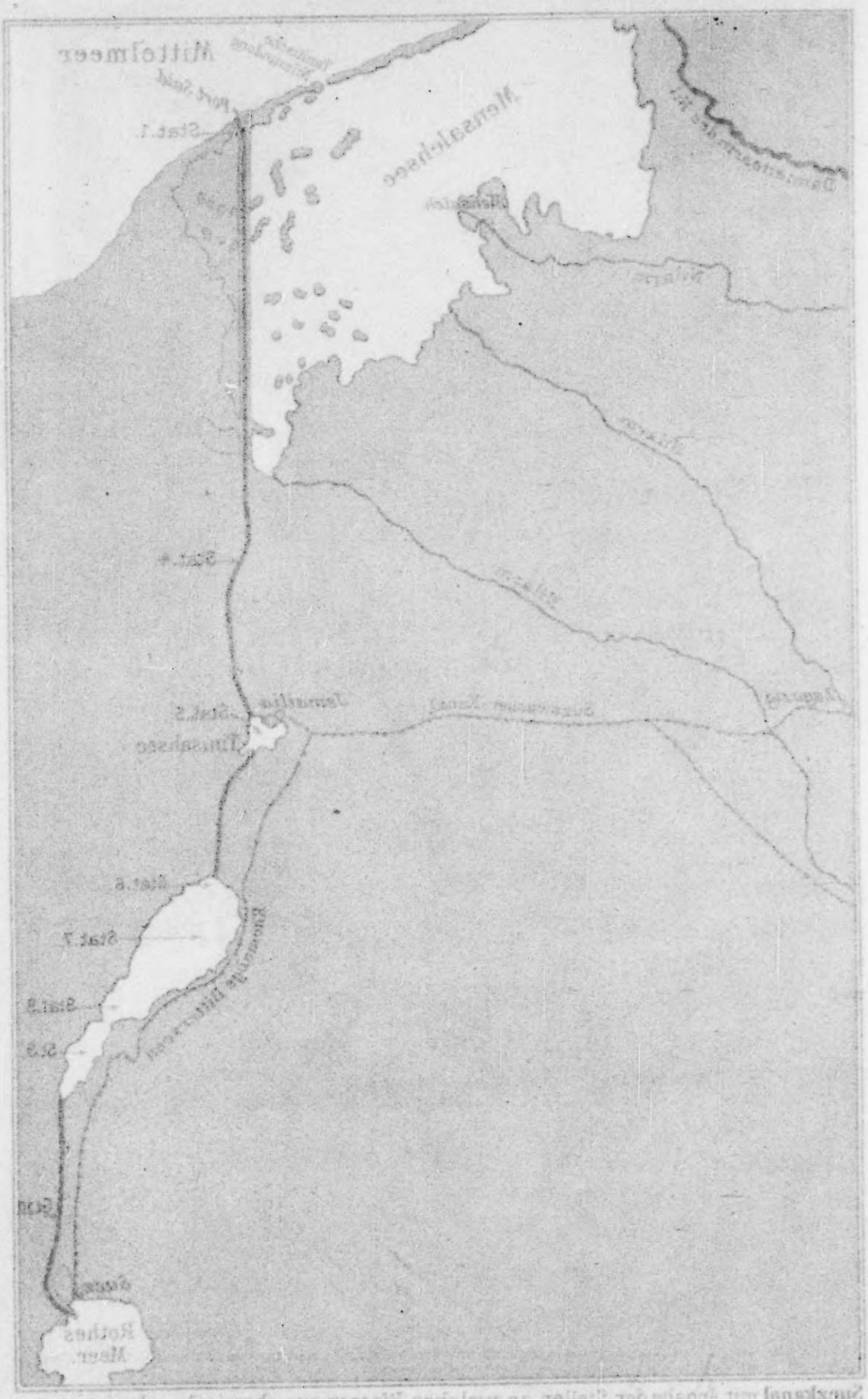
Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.



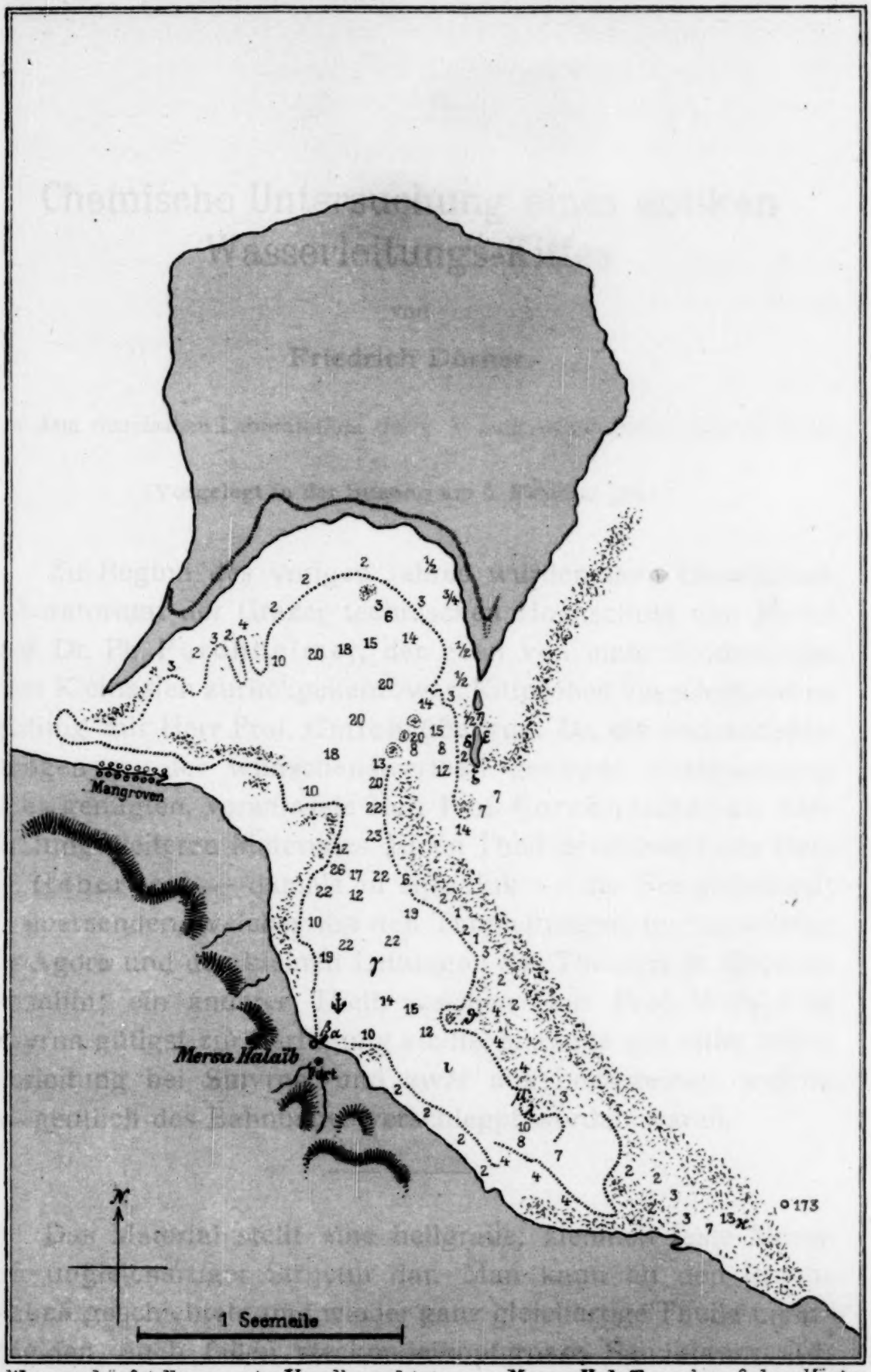


Suezkanal mit Angabe der Stellen, an welchen Wasser zur chemischen Analyse geschöpft wurde.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.



Suezkanal mit Angabe der Stellen, an welchen Wasser zur chemischen Analyse geschöpft wurde.



Wasserschöpfstellen α - μ im Korallengebiete von **Mersa Halaïb** an der afrikan. Küste.

Tiefenangabe in engl. Faden ..... *Fünffadenlinie*

1 Faden = 1·83 m. *Korallenbildungen*

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.



Chemische Untersuchung eines antiken Wasserleitungs-Kittes

von

Friedrich Dörner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(**Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1899.**)

Zu Beginn des vorigen Jahres wurden dem chemischen Laboratorium der Grazer technischen Hochschule von Herrn Prof. Dr. Ph. Forchheimer, der eben von einer Studienreise nach Kleinasien zurückgekehrt war, Kittproben vorgelegt, deren Prüfung mir Herr Prof. Emich übertrug. Da die vorhandenen Mengen zu der wünschenswerthen genauen Untersuchung nicht genügten, veranlasste Herr Prof. Forchheimer die Einsendung weiteren Materiales. Einen Theil desselben hatte Herr Dr. Heberdey — damals in Ajasoluk — die Freundlichkeit zu übersenden, welcher ihn den Thonleitungen im Südwesten der Agora und den kleinen Leitungen des Theaters in Ephesus entnahm; ein anderer Theil, welchen Herr Prof. Weber in Smyrna gütigst zur Verfügung stellte, stammte aus einer Steinrohrleitung bei Smyrna, und zwar aus Lochsteinen, welche gelegentlich des Bahnbaues verschleppt worden waren.

Das Material stellt eine hellgraue, ziemlich feste Masse von ungleichartiger Structur dar. Man kann an den Bruchflächen geschichtete und wieder ganz gleichartige Theile unterscheiden, auch fallen stecknadelkopfgrosse Sandkörner auf; Reste von Faserstoffen konnten nicht gefunden werden. Schon eine oberflächliche Untersuchung durch Lösen eines Stückes

in verdünnter Salzsäure zeigte das Vorhandensein von organischer Substanz. Von derselben geht ein kleiner Theil in die Lösung über, ihr eine gelbliche Färbung ertheilend, während der grösste Theil ungelöst bleibt. Die Untersuchung zeigte ferner die Anwesenheit von Calciumcarbonat; auch wurden ausserdem noch Wasser, Kieselsäure, Eisen, Aluminium, Magnesium, Natrium in kleinen Mengen gefunden. Ammoniak, Salpetersäure und Phosphorsäure konnten nicht nachgewiesen werden. Die quantitative Analyse, ausgeführt mit einem Stück, welches aus der Leitung im Südwesten der Agora in Ephesus stammte, ergab:

	I.	II.
Calciumoxyd	52·65%	52·51%
Aluminium- und Eisenoxyd	0·27	0·22
Magnesiumoxyd	0·7	0·71
Natriumoxyd	0·5	0·59
Kieselsäure	1·7	1·61
Kohlensäure	40·33	40·57
Wasser	0·98	0·9

Der Rest von circa 2·8% ist organische Substanz. Eine vergleichende Bestimmung des Calciumoxydgehaltes der beiden anderen Kittproben führte zu folgenden Resultaten:

	I.	II.
Aus den Lochsteinen der Leitung von Smyrna	52·93%	52·88%
Aus den Leitungen des Theaters von Ephesus	52·31	52·46

Das Material war sonach, obwohl von verschiedenen Plätzen stammend, der Zusammensetzung nach im Wesentlichen dasselbe, weshalb ich auch bei der nun folgenden Untersuchung der organischen Substanz die ganze Menge (circa 5 *kg*) ohne Rücksicht auf Fundort zusammen verarbeitete. Hiebei leitete mich auch der Umstand, dass die Proben so ziemlich aus derselben Zeitperiode herrühren dürften. Es soll nämlich das Theater von Ephesus aus der Mitte des zweiten und die Agora aus dem Ende des dritten Jahrhunderts n. Chr.

stammen. Bezüglich des Alters der Wasserleitungs-Anlage in Smyrna ist allerdings, wie es scheint, gegenwärtig nichts bekannt. Vielleicht stammt sie aus der Zeit der Neuerbauung, der im Jahre 630 v. Chr. durch den Lyderkönig Alyattes dem Erdboden gleichgemachten alten Stadt an der jetzigen Stelle, also etwa aus dem Anfange des zweiten Jahrhunderts v. Chr.; vielleicht wurde sie zur Zeit der Wiederherstellung des im Jahre 178 und 180 n. Chr. durch Erdbeben fast gänzlich zerstörten Ortes unter Marc Aurel, d. i. gegen Ende des zweiten Jahrhunderts n. Chr. erbaut.

Um die organischen Bestandtheile zu isoliren, wurde das gesammte Material mit verdünnter Salzsäure behandelt, filtrirt, der Rückstand getrocknet und mit Äther extrahirt. Der ätherlösliche Theil (circa 45 *g*) stellte eine tiefbraune, butterartige, theilweise krystallinische Masse dar; der ätherunlösliche Theil bestand aus Sand, dem noch etwas organische Substanz beigemengt war.

A. Ätherlöslicher Theil.

Um eine Trennung der festen und flüssigen Antheile desselben zu erzielen, wurde die Masse etwa zehnmal aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bis einerseits weisse, aschenfreie Krystalle (circa 15 *g*), anderseits eine syrupöse, braune, ebenfalls aschenfreie Flüssigkeit (circa 10 *g*) resultirte, die keine Neigung zur Krystallbildung mehr zeigte. Beide Theile waren stickstofffrei.

Der krystallinische Theil besass einen Schmelzpunkt von 67° C. und einen Erstarrungspunkt von 62·3° C., worin auch ein Umkrystallisiren keine Änderung hervorbrachte. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	I.	II.	III.
C	75·73%	75·8 %	75·94%
H	12·55	12·65	12·71

Die Substanz zeigte Säurecharakter und benöthigte zur Neutralisation

	I.	II.
KHO	20·05%	19·89%

Berücksichtigt man, dass für Palmitin-, respective Stearinsäure die bezüglichen Werthe wie folgt gefunden wurden:

	C	H	KHO	Schmelzpunkt
Palmitinsäure.....	75·0 %	12·5 %	21·05%	62° C.
Stearinsäure	76·05	12·69	19·86	69

und berücksichtigt man ferner, dass ein Gemenge von 90 Theilen Stearinsäure und 10 Theilen Palmitinsäure bei 67·2° C. schmilzt und bei 62·5° C. erstarrt,[1] so kann mit aller Berechtigung gesagt werden, dass die vorliegende Substanz ein Gemisch dieser Säuren in annähernd dem erwähnten Verhältnisse darstellte.

Der flüssige Theil zeigte folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
C.....	68·91%	69·08%
H.....	10·57	10·71

Zur Neutralisation waren nöthig:

	I.	II.
KHO.....	20·21%	20·5%

Da die Substanz nur 23·54% Jod addirte, so war die Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass ein Gemenge von gesättigten und ungesättigten Verbindungen vorlag. Es wurde versucht, durch Destillation mit Wasserdampf einen einheitlichen Körper zu isoliren. Die auf diese Art (aus circa 6 *g*) erhaltene Substanz (circa $1^1/_2$ *g*) war lichter gefärbt, leichtflüssiger und zeigte folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
C.....	71·74%	72·0 %
H.	10·97	11·19

[1] Heintz, Annalen der Chemie, 92, 1854, S. 295.

Zur Neutralisation waren 18·99% KHO nöthig; die Jodzahl wurde mit 28·17 und 28·01 bestimmt, woraus geschlossen wurde, dass man es noch immer nicht mit einem Individuum zu thun hatte, da von jenen bekannten ungesättigten Säuren, welche hier in erster Linie in Betracht kommen können, keine weniger als 75% Jod addirt. Eine weitere Untersuchung musste wegen Materialmangel unterbleiben. Es wurde nur noch festgestellt, dass weder die ursprüngliche flüssige Substanz, noch der durch Destillation mit Wasserdampf erhaltene Theil die Elaïdinreaction gäbe.

B. Ätherunlöslicher Theil.

Der von der Ätherextraction zurückgebliebenen Masse konnte weder durch Alkohol, noch durch Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Petroläther etwas entzogen werden. In Wasser war der organische Körper allerdings ein wenig mit gelber Farbe löslich, und zwar umso leichter, je weniger dieses an Säuren und Salzen enthielt. Auf diesen Umstand war auch die geringe Lösung von organischer Substanz beim Behandeln des Ausgangsmateriales mit verdünnter Salzsäure zurückzuführen. Hier mag zugleich erwähnt werden, dass in dieser Lösung kein Glycerin nachgewiesen werden konnte. Der Körper löste sich in Lauge, Soda, Ammoniak und Ammoniumcarbonat leicht mit brauner Farbe auf und konnte aus dieser Lösung durch Säuren in Form tiefbrauner Flocken wieder abgeschieden werden. Dieses Verhalten wies darauf hin, dass man es mit einer in die Classe der Huminverbindungen gehörigen Substanz zu thun hatte. Um dieselbe möglichst rein zu erhalten, wurde sie oftmals in kohlensaurem Ammoniak gelöst, durch Salzsäure gefällt und mit säurehältigem Wasser gewaschen, bis ein Product (circa 12 *g*) erhalten wurde, das, in Mengen von circa 0·3 *g* verbrannt, keine wägbare Menge Asche hinterliess. Der Körper war stickstofffrei und konnte bei 110° C. bis zu constantem Gewicht getrocknet werden, ohne dass hiebei Silbernitratlösung reducirende Dämpfe abgegeben worden wären.[1]

---

[1] M. Conrad und M. Guthzeit, B. 19, 1886, S. 2844.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	I.	II.
C.....	61·78%	61·4 %
H.....	7·41	7·29

Von diesen Werthen liegt der für den Kohlenstoff gefundene innerhalb der für Huminverbindungen bis nun erhaltenen Grenzzahlen (48·8—76·7%), während der Wasserstoffgehalt ein merklich höherer ist als der der bis jetzt bekannten Verbindungen dieser Art (2·2—5·1%). Trotz des letzteren Umstandes möchte ich den Körper wegen seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften in diese Classe einreihen, umsomehr, als für Verbindungen dieser Gruppe noch keine strenge Charakteristik bezüglich chemischer Zusammensetzung geltend gemacht werden konnte.

Die Resultate dieser Untersuchung zusammenfassend, erkennen wir, dass aller Wahrscheinlichkeit nach in dem Kittmaterial der von Vitruvius, respective Plinius erwähnte Ölkitt, welcher durch Zusammenreiben von »lebendem« Kalk und Öl erhalten wurde, vorlag.[1] Über die Natur des verwendeten Öles sprechen sich die Genannten nicht näher aus, doch ist nach einer gütigen Mittheilung des Herrn Prof. Dr. C. B. Hofmann unter »Öl« schlechtweg immer Olivenöl zu verstehen. Auch wurde noch bis gegen die Mitte dieses Jahrhunderts in Süditalien und Sicilien zur Herstellung von Kitt Olivenöl und Kalk, allerdings unter Zumischung von Faserstoffen, verwendet.[2] Da ich aber nicht im Vorhinein die Möglichkeit der Anwendung eines anderen viel verwendeten Öles — des Leinöles —, welches noch heute gemischt mit gelöschtem Kalk und Baumwolle zur Dichtung von Wasserleitungsröhren von den Türken benützt wird,[3] für ausgeschlossen halten konnte und ein Aufschluss über die Art des angewendeten

---

[1] Vitruvius, Zehn Bücher über Architectur. Ausgabe von Reber. 8. Buch, S. 252. — Plinius, LXXXI, c. 6.

[2] Spataro, Les luyaux pour conduites d'eau. La technologie sanitaire, 1897/98, p. 374.

[3] Forchheimer, Zeitschrift deutscher Ingenieure, 1891, S. 898 und 1033.

Kalkes — ob gebrannter oder luftzerfallener — nicht ohne Interesse schien, so stellte ich eine Reihe von Versuchen an, bei welchen ich Oliven-, respective Leinöl einerseits und gebrannten, respective luftzerfallenen Kalk anderseits in verschiedenen Verhältnissen mischte und das Verhalten dieser Mischungen beobachtete. Hiebei ergab sich Folgendes: Die Mischungen von beiden Ölarten mit gebranntem Kalk begannen, wenn sie frei an der Luft liegen blieben, noch bevor sie ganz fest geworden, Risse und Sprünge zu bekommen und waren nach 14 Tagen völlig zerfallen; wurden sie aber in offenen Gefässen aufbewahrt, so waren sie nach Verlauf von zwei Monaten noch nicht erstarrt. Die Mischungen von beiden Ölarten mit luftzerfallenem Kalk dagegen wurden nach einiger Zeit ganz fest, und zwar erhärtete das Gemisch von zwei Theilen luftzerfallenem Kalk und einem Theil Olivenöl am schnellsten.

Es ist also anzunehmen, dass sich die Alten einer ähnlichen Mischung bedient haben und dass die grosse Differenz zwischen den Mengen der angewendeten organischen Substanz — circa 30% — und der vorgefundenen — circa $2^1/_2$% — der vielhundertjährigen Einwirkung der Atmosphärilien, also einem Verwitterungs- und Auslaugungsprocess zuzuschreiben ist, bei welchem die Ölsäure gänzlich verändert und das Glycerin völlig ausgewaschen wurde. Ob die noch vorhandenen festen Fettsäuren in ihrer Gänze als solche aus dem verwendeten Öle stammen oder ob sie wenigstens zum Theile Umwandlungsproducte der Ölsäure sind, lässt sich natürlich nicht feststellen.

Über färbende Bestandtheile des Amethysten, Citrins und gebrannten Amethysten

von

Arnold Nabl.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1899.)

Da man häufig findet, dass Amethyst und Citirin in einem und demselben Stücke nebeneinander vorkommen und in einer grossen Anzahl von Farbenabstufungen in einander übergehen, schien es mir untersuchenswerth, festzustellen, ob der in der Natur vorkommende Citrin mit durch Erhitzen gelb gewordenem[1] Amethyst nicht nur was Farbe, sondern auch was Constitution dieser färbenden Substanz anbelangt, identisch ist. Da man sich der vorerwähnten Umfärbung des Amethysten bedient, um aus diesem wohlfeilen Halbedelstein den verhältnissmässig werthvolleren Citrin herzustellen oder, besser gesagt, nachzuahmen[2] und dieses Verfahren bekannt ist, so wurde früher schon von der Identität des Citrines und gebrannten Amethysten gesprochen,[3] doch wurde diese Annahme, ohne irgendwelche Aufführung von Beweisgründen, von Herrn Bauer nicht berücksichtigt.

Der einfachste Weg wäre nun, den gebrannten Amethysten, sowie den Citrin zu analysiren und hierauf die gefundenen Resultate zu vergleichen. Da jedoch hier die chemische Analyse wegen der allzu geringen Menge an färbender Substanz, wie

---

[1] Pogendorff's Annalen, Bd. 60, S. 519.

[2] Edelsteinkunde, M. Bauer, S. 103.

[3] Edelsteinkunde, M. Bauer, S. 547.

sich bei den Untersuchungen von Heintz[1] und Poggendorff[1] zeigt, nicht rationell durchgeführt werden kann und deshalb ungenügende Resultate liefert, habe ich, wie dies auch schon bei durchsichtigen Mineralien gemacht wurde, die Untersuchung auf spectral-analytischem Wege durchzuführen gesucht, um hier Anhaltspunkte für die qualitative Analyse zu finden.

Die Beobachtung der Absorptionsspectren führte ich mit Hilfe des Vierordt'schen Doppelspaltes aus. Bei meinen Untersuchungen war das Arbeitszimmer dunkel. Als Lichtquelle diente mir ein Argandbrenner, den ein eiserner Cylinder umgab, aus welchem das Licht nur durch einen rechteckigen Ausschnitt austreten konnte. Um paralleles Licht zu erzeugen, stellte ich die Lichtquelle in den Brennpunkt einer Sammellinse. Überdies habe ich noch den Apparat vor dem Eindringen fremden Lichtes sorgfältigst geschützt. Das Spectrum wurde in eine grössere Zahl von Beobachtungsbezirken von möglichst homogener Färbung abgetheilt. Ich folgte hiebei der Eintheilung, welche Herr Lampa in seiner Abhandlung »Über Absorption des Lichtes in trüben Medien«[2] angegeben hat.

Bei Beobachtung der Absorption des Citrins benützte ich als Vergleichsspectrum das Spectrum meiner Lichtquelle. Mein Citrin (Fundort: Cetrine, Minas Geraes, Brasilien) war von intensiver, goldgelber Farbe; aus demselben wurde eine planparallele Platte von 3·65 *mm* Dicke hergestellt und auf Absorption untersucht. Ich bestimmte in jedem der 13 in Fig. 1 eingezeichneten Spectralbezirke die Absorption in Procenten des einfallenden Lichtes. Im Ganzen wurden 30 Beobachtungsreihen gemacht. 16 dieser Beobachtungsreihen fand ich für die graphische Darstellung brauchbar; Fig. I, 1 gibt das Mittel dieser 16 Reihen, und zwar sind die absorbirten Lichtmengen (die einfallenden in jedem Bezirke =100 gesetzt) als Ordinaten aufgetragen. Ebenso ist dieses Mittel zur tabellarischen Zusammenstellung benützt worden (Tabelle I). Wie man sieht, nimmt die Absorption mit abnehmender Wellenlänge zu; sie

---

[1] Poggendorff's Annalen, Bd. 60., S. 519; Bd. 54, S. 377.

[2] Diese Berichte, Bd. C. IIa., 1891, S. 3.

beginnt im Gelben merklich zu werden und steigt bis zum äussersten Violett an.

Qualitativ dieselbe Curve fand aber H. W. Vogel[1] für Eisenoxyd. Der Citrin gibt also das Absorptionsspectrum der Eisenoxydverbindungen.

Um nun die bekannte Unvollkommenheit der Bestimmung der Absorption mittelst des Vierordt'schen Doppelspaltes möglichst zu paralysiren,[2] gebrauchte ich bei Bestimmung der Absorption des natürlichen und gebrannten Amethysten nicht das Spectrum der Lichtquelle als Vergleichsspectrum, sondern das des Citrins. Von allen vier Spectren ist dieses das inten-

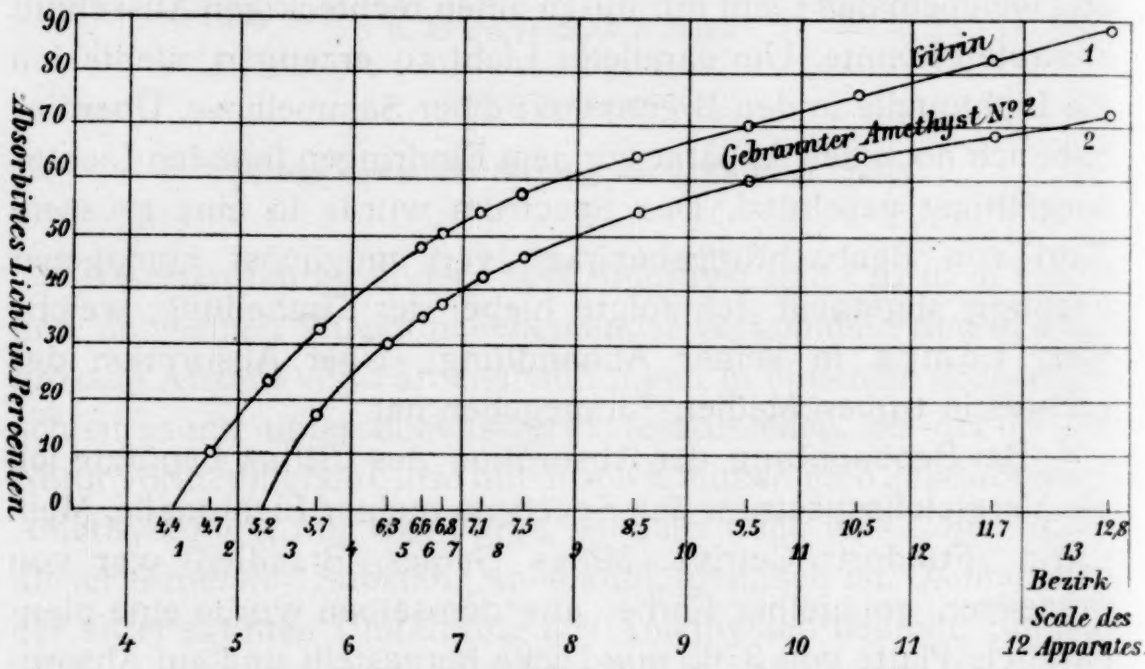


Fig. I.

sivste, aber doch lichtschwächer als jenes der Lichtquelle, so dass die Fehlerquelle, welche aus zu grossen Helligkeitsunterschieden der verglichenen Spectra herrührt, vermindert erscheint. Wenn nun auch die gefundene Helligkeitsvertheilung im Spectrum des Citrines mit einer grösseren Unsicherheit behaftet ist, welche somit auch auf die mit demselben verglichenen Spectra des natürlichen und geglühten Amethysten übergeht, so sind sie doch bei Anwendung des Citrinspectrums als Standardspectrum mit diesem in vollkommenerer Weise

[1] Vogel, Praktische Spectralanalyse, S. 251. Fig. 130, 3.

[2] D. W. Murphy, Spectrophotom. Studien. Astrophys. Journ., 6, S. 1 bis 21, 1897.

vergleichbar; auf die Relativwerthe kam es ja aber bei dieser Untersuchung wesentlich nur an.

Der Amethyst war ebenfalls brasilianischer Herkunft und von dunkelvioletter Farbe. Er war planparallel geschliffen und besass gleiche Dicke mit dem früher untersuchten Citrin. Seine Absorption, an der Grenze zwischen Gelb und Grün beginnend, erreicht ihr Maximum noch im Grünen, verringert sich dann gegen Indigo, um im Violetten wieder etwas zu steigen. In Fig. II, 1 sehen wir das Spectrum des Amethysten graphisch dargestellt; es ist mit dem des Citrins verglichen, dessen Absorption in jedem Bezirke zuerst $= 0$ angenommen wurde, hier aber schon auf die früher gefundenen Werthe der Absorption des Citrins vergleichshalber umgerechnet ist.

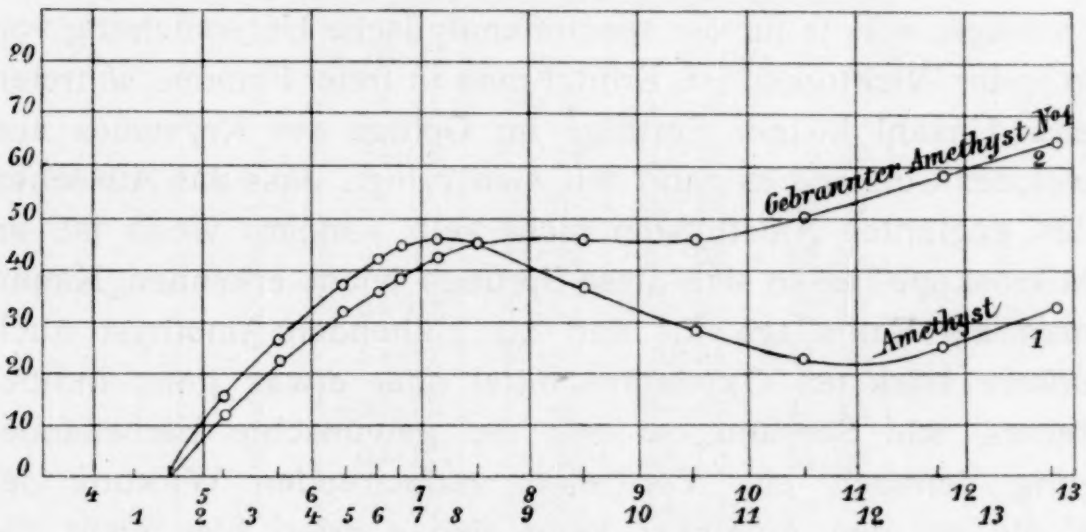


Fig.II.

Eine ähnliche Absorptionscurve zeigt Eisensesquirhodanid in ätherischer Lösung.[1] Da aber, wie bekannt, die Absorption einer Verbindung von deren Lösungsmittel abhängen kann, so wäre es nun das Einfachste gewesen, Glasmasse mit Rhodaneisen zu färben, wobei die Kieselsäure als Lösungsmittel fungirt, und dann die so gefundene Absorption mit der des Amethysten zu vergleichen. Ich stellte diesen Versuch an, erhielt aber, wie schon früher leicht anzunehmen war, beim Schmelzen des Glases mit dem Eisenrhodanid einen gelben Glasfluss, der nichts anderes enthielt als Eisenoxyd, das durch Oxydation des Rhodaneisens entstanden war. Nachdem dies undurch-

[1] Vogel, Praktische Spectralanalyse, S. 64, Fig. 59, 2; S. 250, Fig. 130, 4.

führbar ist, imprägnirte ich nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Eintauchen eines erhitzten Steines in eine färbende Lösung, einen Bergkrystall mit Rhodaneisen. Leider traten hier wieder so viele Sprünge auf, dass von einem genauen Schleifen und Untersuchen auch da nicht die Rede sein konnte. Ich musste mich also vorläufig mit der Ähnlichkeit der Absorptionen von Rhodaneisen in ätherischer Lösung und von Amethyst begnügen.

Die angewandte Amethystplatte wurde hierauf geglüht und zur Beobachtung der Absorption im geglühten Amethyst benützt. Ich nahm feingepulverte Holzkohle, füllte dieselbe in einen Stahltiegel und bettete den Amethyst darin so ein, dass er von Kohlenstaub ganz umgeben war. Dies hat vor dem Erhitzen in freier Flamme den Vortheil, dass keine Sprünge eintreten, was ja für die spectralanalytische Untersuchung von grösster Wichtigkeit ist. Erhitzt man in freier Flamme, so treten eine Unzahl kleiner Sprünge im Gefüge des Krystalles auf, welcher Umstand es dann mit sich bringt, dass das Aussehen des geglühten Amethysten nicht gelb, sondern weiss ist. Im Mikroskope lassen sich diese Sprünge leicht erkennen. Nimmt man als Emballage für den zu glühenden Amethyst auch unsere stärksten Oxydationsmittel oder etwas ganz Indifferentes, wie Seesand, so tritt die gewünschte Farbenänderung dennoch ein. Von einer reducirenden Wirkung der Kohle auf den Amethyst kann also a priori hier nicht die Rede sein.

Der so beschickte Stahltiegel wurde nun 15 Minuten lang durch einen Teklu-Brenner erhitzt. Der erkaltete Amethyst hatte bereits seine violette Färbung eingebüsst und erschien schwach gelb gefärbt. Seine Absorption hat sich mit seiner Farbe geändert. Wie Fig. II, 2 und Tabelle III zeigen, ist die Absorption im Violetten gesteigert, nur im Blau zeigt die Curve noch eine Depression, welche an die frühere Absorption des Amethysten noch etwas erinnert.

Unter denselben Bedingungen wie früher erhitzte ich nun den schon einmal geglühten Amethysten noch 15 Minuten; er wurde nun schön gelb, jedoch war diese Färbung, wie man deutlich sah, nicht überall von gleicher Intensität. Die Absorption,

an verschiedenen Stellen der Platte gemessen, zeigt als Mittel von 14 Beobachtungsreihen Fig. I, 2 und Tabelle IV. Die Absorption ist qualitativ dieselbe wie beim Citrin, nur erscheint die Curve des gebrannten Amethysten der geringeren Concentration wegen fast parallel zu der des Citrins verschoben. Den Resultaten der spectralanalytischen Untersuchung zu Folge wäre also der Citrin mit dem gebrannten Amethyst identisch, beide Färbungen würden durch Eisenoxyd bedingt, und der Amethyst erhielte seine Farbe durch Beimengungen von Rhodaneisen.

Tabelle.

Bezirk	I.	II.	III.	IV.
1	10·32	—	—	—
2	22·51	15·13	10·05	—
3	34·06	24·64	21·32	16·83
4	42·85	35·08	32·28	31·07
5	47·48	41·92	37·02	35·23
6	51·03	44·17	39·66	39·10
7	54·12	45·83	40·94	42·33
8	58·23	43·70	43·43	46·15
9	64·17	36·48	46·17	54·09
10	70·30	29·00	44·10	60·73
11	75·87	21·53	50·37	63·69
12	83·43	24·77	58·03	67·58
13	88·63	32·26	63·81	72·43

Da ich mich auf die blosse Ähnlichkeit der Absorptionscurve des Amethysten mit der des Rhodaneisens nicht verlassen wollte, machte ich nun, nachdem mir durch die Spectralanalyse Rhodaneisen angezeigt worden war, eine qualitative Analyse dieser Verbindung. Kohlenstoff und Eisen hatte Heintz[1] bereits nachgewiesen und quantitativ bestimmt. Er legte jedoch dem Kohlenstoffgehalte, da derselbe nur 0·00273% betrug,

[1] Poggendorff's Annalen, Bd. 60, S. 519.

kein Gewicht bei und will bestätigt haben, dass die Annahme Poggendorff's, der färbende Bestandtheil im Amethyst sei eine eisensaure Verbindung,[1] doch richtig sein könnte.

Nun ist aber eisensaures Natrium so unbeständig, dass es mir nicht einmal gelang, trotz schneller Operation einen Bergkrystall mit demselben zu imprägniren, und dann ist ja bekanntlich eisensaures Natrium nur in concentrirt, alkalischer Lösung existenzfähig; verdünnt man mit Wasser, so fällt gleich wieder das Hydroxyd aus. Wenn man sich nun die Entstehung eines Amethysten in der Natur vorstellt, so könnte sich nach dieser Annahme überhaupt kein Amethyst in der Natur vorfinden.

Wenn ich nun Rhodaneisen qualitativ nachweisen will, so kann ich nichts anderes thun, als noch auf Schwefel und Stickstoff zu prüfen. Da jedoch der Nachweis auf Stickstoff nur durch Aufschliessen in einem Platingefäss unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure geführt werden kann,[2] musste ich der analytischen Schwierigkeiten wegen von einem solchen absehen und beschränkte mich nur auf qualitative und quantitative Bestimmung des Schwefels. Zu diesem Zwecke schloss ich fein gepulverten Amethyst mit der sechsfachen Menge Soda und etwas ebenfalls auf Reinheit geprüften Salpeter in einem Platintiegel auf. Nachdem die Kieselsäure durch dreimaliges Eindampfen mit Salzsäure und darauffolgendes scharfes Trocknen im Trockenschranke wie gewöhnlich unlöslich gemacht worden war, gab das Filtrat, in der Hitze mit Chlorbarium gefällt, eine in Salpetersäure unlösliche, starke Trübung von Bariumsulfat. Da aber bekannt ist, dass durch Erhitzen eines Platintiegels in der Gasflamme öfters aus derselben Spuren von Schwefelsäure in den Tiegel gerathen und ich Bedenken hegte, dass mein Schwefelsäuregehalt derselben Provenienz sein könnte, führte ich einen blinden Versuch aus und fand, dass im Muffenofen, bei derselben Zeit der Erhitzung, bei Anwendung desselben Platintiegels und derselben Substanzmenge keine Schwefelsäure

---

[1] Poggendorff's Annalen, Bd. 54, S. 377.

[2] Obgleich der Nachweis des Stickstoffs wegen der anzuwendenden grossen Substanzmenge Schwierigkeiten begegnet, so soll eine Bestimmung desselben noch versucht werden.

in den Inhalt des Tiegels kommt; die Probe ist nach tagelangem Stehen klar geblieben. Anders verhielt es sich bei einem grösseren Tiegel, den ich, um mehr Substanz in Anwendung bringen zu können, im Gebläse erhitzen musste. In der darin geschmolzenen Soda liess sich deutlich Schwefelsäure nachweisen, wesshalb ich mich genöthigt sah, die quantitative Analyse mit verhältnissmässig kleineren Mengen durchzuführen. Die besten Dienste würde hier allerdings ein Gebläse mit Spiritusheizung leisten.

Da die Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat bei Gegenwart von Eisen, wie F. W. Küster und A. Thiel zeigen,[1] fehlerhaft ausfallen kann, schwankte ich, ob ich nicht die von ihnen angegebene Behandlung des Bariumsulfates anwenden sollte; da sich jedoch diese Fehler nur bei »irgend beträchtlichen Mengen von Eisen« einstellen, im Amethyst aber nur 0·013% Eisen vorhanden sind und ich überdies beim geringen Gewichte der angewandten Substanz auch nur sehr wenig Bariumsulfat erhielt, sah ich mich veranlasst, von dieser Correctur der althergebrachten Schwefelsäurebestimmung abzusehen.

Die quantitative Analyse ergab:

I. 1·5774 *g* Amethyst.....0·0602 *g* Bariumsulfat.
II. 0·8469 *g* Amethyst.....0·0331 *g* Bariumsulfat.

	Gefunden	
	I.	II.
S	0·52	0·53%.

Dieser zur quantitativen Bestimmung des Schwefels angewandte Amethyst war ein Gemenge von dunklen, mittleren und hellsten Krystallstücken; die Gangart war von denselben mechanisch sorgfältigst getrennt worden.

Der Schwefelgehalt ist also ein weit grösserer als ich bei der vorhandenen geringen Menge von Kohlenstoff für Rhodaneisen gerechnet habe. Wenn aller Kohlenstoff als Bestandtheil des Rhodans an Eisen gebunden wäre, so würde dies nur einem Schwefelgehalte von 0·0072% und einem Stickstoffgehalt von

[1] Zeitschrift für Anorganische Chemie, Decemberheft 1898.

0·0031% entsprechen. Vom vorhandenen Eisen sind dann nur 32% an Rhodan gebunden und vom gefundenen Schwefel gar 1·3% in erklärlicher Weise nöthig.

Demnach würde aber der Gehalt von Rhodaneisen im Amethyst betragen:

C	0 0027%
S	0·0072%
N	0·0031%
Fe	0·0042%
Krystallwasser	0·0040%
	0·0212% Rhodaneisen.

Dass aber Rhodaneisen mit grosser Wahrscheinlichkeit die Färbung des Amethysten bewirkt, möge noch aus folgender Beobachtung hervorgehen.

Erhitzt man Rhodaneisen, welches bekanntlich 6 Krystallwasser hat, an der Luft nicht allzuhoch, so wird es gelb. Lässt man es nun an der Luft wieder abkühlen, so nimmt es nach Kurzem seine rothe Farbe wieder an. Die Zersetzung scheint sich nur auf die Abspaltung des Wassers beschränkt zu haben, das nun wieder aus der Luft aufgenommen wird.

Als ich Amethyst auf die Temperatur seiner Entfärbung prüfen wollte, beobachtete ich dasselbe Phänomen. Ich erhitzte ein Amethyststück in einen Paraffinbade, dessen Temperatur durch ein Thermometer gemessen wurde; bei einer Temperatur von noch unter 150° C. entwichen unter Knacken Wasserblasen aus dem Krystalle an die Oberfläche des Paraffines, um hier zu verdampfen. Nun weiss ich wohl, dass dieses Wasser den zahlreichen Interpositionen in Quarzarten[1] zuzuschreiben ist. Jedoch wie dieses Wasser, so können auch jene 6 Krystallwasser aus den Rhodaneisenmolekülen auf dieselbe Weise, ganz oder zum Theile durch das poröse Gefüge des Amethysten entweichen. Bei 180° C. schien mir der Amethyst nicht mehr violett. Ich entnahm ihn dem Paraffin und liess ihn erkalten. Innerhalb eines Zeitraumes von 3 Stunden hatte er aber seine

[1] Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie, XI. B., B. I, S, 263.

frühere Farbe wieder angenommen. Wenn auch diese Beobachtung kein qualitativer Nachweis von Rhodaneisen ist, so spricht sie doch nicht gegen einen solchen.

Auch die Entstehungsweise des Amethysten ist mit der Annahme des Rhodaneisens als färbende Beimengung zu vereinbaren. Es sind aus Mutterlauge gewachsene Krystalle, bei deren Bildung keine hohen Temperaturen mit im Spiele gewesen sein mussten, waren sie es aber doch in manchen Fällen, dann finden wir eben den Amethyst als Citrin vor. Zeigt doch dieser gelbe Quarz alle Eigenschaften des Amethysten, dieselbe Ausbildung der Krystalle und dieselbe winkelige Streifung auf den Endflächen.[1] Doch gar so häufig dürfte man nicht Gelegenheit haben, schön ausgebildete Citrinkrystalle studiren zu können; wir finden in unseren grössten Sammlungen meist nur Bruchstücke, und in solchen scheint denn der Citrin auch meist gefunden zu werden. Dies aber spräche wieder dafür, dass dieser gelbe Quarz durch Druck und damit verbundene Erhitzung entstanden sein kann. Bei unvorsichtigem Erhitzen wurden mir schöne Amethystkrystalle wohl gelb, gingen aber gleichfalls in Brüche; auch zeigten sie, wie der natürliche Citrin, die Eigenschaft des Opalisirens.

Ich will keineswegs sagen, dass in allen Fällen der in der Natur vorkommende Citrin einst Amethyst war; es können auch in mit Eisenoxyd gesättigter Mutterlauge Citrine wachsen; aber ausgeschlossen ist die hier beleuchtete Umwandlung in der Natur doch keineswegs.

Zum Schlusse fühle ich mich endlich gedrängt, Herrn Hofrath v. Lang, der mir die Durchführung des optischen Theiles meiner Arbeit in seinem Institute gütigst gestattete, sowie Herrn Privatdocent Dr. Lampa, für seine freundliche Unterstützung, den geziemenden Dank auszusprechen. Auch Herrn Prof. Ed. Lippmann, der mich auf den Gedanken brachte, die Analyse spektroskopisch einzuleiten, sei an dieser Stelle gedankt; jedoch nicht weniger fühle ich mich dem k. k. naturhistorischen Hofmuseum verpflichtet, das mir das nöthige Untersuchungsmaterial freundlichst zur Verfügung stellte.

[1] Edelsteinkunde, M. Bauer, S. 547.

Über die Einwirkung von Jodlösungen auf Bilirubin und über eine quantitative Methode zur Bestimmung desselben im Harn

von

Dr. **Adolf Jolles,**

Docent am k. k. technologischen Gewerbemuseum in Wien.

(**Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1899.**)

Überschichtet man einen ikterischen Harn vorsichtig mit Salpetersäure, so tritt bekanntlich an der Berührungsstelle ein grüner Ring auf, dann in der nächstfolgenden tieferen Schicht Ringe von blauer, violetter, rother, brauner und gelber Farbe. Städeler, ferner Heynsius und Campbell (Pflüger's Archiv, Bd. IV, 497), Maly (Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. 57, Februar 1868) suchten die durch Einwirkung einer salpetrigen Säure oder Salpetersäure auf eine Chloroformlösung von Bilirubin entstehenden farbigen Körper — namentlich das grüne und blaue Product — festzuhalten, ohne dass es ihnen jedoch gelungen wäre, hinreichend charakteristische Körper darzustellen.

Später hat Maly (Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. 59) ein Verfahren angegeben, den blauen Körper, sowie das Endproduct, das sogenannte Choletelin, aus Bilirubin zu erhalten und zu fixiren. Das Verfahren bestand im Princip darin, dass er zu einer abgewogenen Menge Bilirubin, das in einer grösseren Menge Chloroform zum Theil gelöst, zum Theil vertheilt war, Bromwasser aus einer Gay-Lussac'schen Bürette tröpfeln liess, dann umschüttelte und die Farbenveränderungen notirte.

Gleichwie bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Bilirubin entstanden auch bei der entsprechenden Einwirkung von

Brom auf Bilirubin zuerst das grüne Product, dann in der gleichen Reihenfolge das blaue, carmoisinrothe und endlich der hellbraune Körper, so dass Maly die Bromeinwirkung mit der so ähnlich verlaufenden der Salpetersäure identificirte und in beiden Fällen die farbigen Körper für Oxydationsproducte hielt.

In einer zweiten Arbeit, betitelt: »Über die Einwirkung von Brom auf Bilirubin« (Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. 72) gibt nun Maly bekannt, dass der bei der Bromeinwirkung entstehende blaue Körper eine an Brom sehr reiche Verbindung darstellt, und dass ferner das grüne Product kein Biliverdin, wie Maly früher geglaubt hat, sondern überhaupt keinen Abschluss einer Reaction darstellt.

Nach Maly verwandelt sich bei der Reaction zuerst ein Theil des Bilirubins in den blauen Körper, der dann mit dem noch unveränderten Bilirubin (das in Lösung goldgelb ist) die Mischfarbe grün gibt. Die Darstellung des blauen Körpers, welches Maly als ein Bromproduct des Bilirubins anspricht, geschieht wie folgt: Etwa 1 *g* Bilirubin wird mit Chloroform zerrieben, und dann eine verdünnte Lösung von Brom in demselben alkoholfreien Chloroform hinzugefügt. Man schüttelt häufig und lässt den Bromzusatz recht allmälig vor sich gehen. Nach und nach setzen sich an die ganze Innenwand des Kolbens schwarze Punkte ab, welche das bromreiche Substitutionsproduct darstellen. Maly gibt eine Reihe von Analysen dieses Körpers bekannt, bei welchem allerdings der stark schwankende Kohlenstoffgehalt — 35·51 bis 47·83 — auffällt. Nach Maly ist das blaue Product auf Grund der Analysen als ein Tribrombilirubin anzusprechen. — Vor dem Erscheinen der Maly'schen Arbeit hat L. W. Thudichum eine Arbeit publicirt (»Further Researches on Bilirubin and its Compounds«, Mai-Heft des »Journal of the Chem. Society«, 1872), in der er bekanntgibt, dass bei Einwirkung von Brom auf Bilirubin Bromproducte entstehen. Thudichum hat aber seinen Körper nicht analysirt, sondern nur aus der Gewichtszunahme, die Bilirubin beim Darüberleiten von Bromdampf erfährt, auf die Zusammensetzung geschlossen. Bei kürzerem Darüberleiten kam Thudichum zu einem in Alkohol mit blauer Farbe

löslichen Körper mit 35·5% Brom, der Monobrombilirubin sein soll.

Dies sind im Wesentlichen die Versuchsergebnisse, welche bezüglich der Einwirkung der Halogene auf Bilirubin vorliegen. Im Jahre 1894 habe ich nun in Pflüger's Archiv, Bd. LVII, S. 1—57 eine Abhandlung unter dem Titel: »Beiträge zur Kenntniss der Gallen und über eine quantitative Methode zur Bestimmung des Bilirubins in der menschlichen und thierischen Galle« veröffentlicht, in welcher ich u. A. den Nachweis erbracht habe, dass bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen Bilirubin quantitativ in einen grünen Farbstoff übergeführt wird, — welchen ich als Biliverdin angesprochen habe —, wobei auf 1 Molekül Bilirubin 2 Atome Jod verbraucht werden, so dass dieser Process ein Mittel an die Hand gibt, den Bilirubingehalt in den thierischen Gallen quantitativ zu bestimmen. In einer später von Thudichum erschienenen Arbeit[1] wird nun meine Angabe, dass bei der Einwirkung von Jodlösung auf gelöstes Bilirubin eine Oxydation vor sich gehe, bestritten, vielmehr könne es sich nach Thudichum einzig und allein um einen Substitutionsprocess handeln. Die vornehmlichste Stütze für seine diesbezügliche Behauptung bildet der Analogieschluss, dass, weil Brom auf Bilirubin substituirend wirke, dies auch zweifellos beim Jod der Fall sein müsse. Ist ein solcher Schluss gerade bei Jod und Brom schon im Allgemeinen nicht statthaft, so ist hier noch zu berücksichtigen, dass Jod in gelöster Form bei seiner Einwirkung auf gelöste organische Substanzen überhaupt nicht substituirend wirkt, zumal in einer so ausserordentlichen Verdünnung, worauf ja schon Kekulé zuerst ausführlich hingewiesen hat (Ann. 131, 122). Überdies hätte Thudichum schon aus dem von ihm selbst mit negativem Erfolge angestellten Versuche, durch Einwirkung von Joddampf auf Bilirubin — also unter den hiefür günstigsten Bedingungen — ein Jodsubstitutionsproduct analog dem Bromderivat zu erhalten, erkennen müssen, dass einerseits Jod ein ganz anderes Verhalten wie Brom zeige, und dass anderseits eine Jodirung durch Jod in gelöstem Zustande noch viel weniger zu erwarten wäre.

[1] Über die Reaction von Bilirubin mit Jod und Chloroform. Von J. L. W. Thudichum, Journal für prakt. Chemie, N. F. B. LIII (1996), S. 314.

Nachdem meine eingehende Erwiderung auf die Ausführungen Thudichum's demnächst im »Journal für praktische Chemie« erscheinen wird, glaube ich von einer weiteren Besprechung der Thudichum'schen Arbeit hier absehen zu können, und gestatte mir nachstehend die Ergebnisse einer grösseren Versuchsreihe, welche im Wesentlichen den Verlauf der Reaction bei der Einwirkung alkoholischer Jodlösung auf Bilirubin zum Gegenstand haben, bekanntzugeben.

Oxydationsversuche mit Bilirubin.

Behandelt man geringe, in Chloroform gelöste Bilirubinmengen mit verdünnter alkoholischer Jodlösung oder besser mit entsprechender Hübl'scher Jodlösung — welche bekanntlich ausser Jod noch Quecksilberchlorid enthält, — so resultiren, je nach der Menge des Oxydationsmittels, dieselben farbigen Producte, und zwar in gleicher Reihenfolge, wie bei der Behandlung von Bilirubin mit Salpetersäure. Einzelne von diesen Farben, wie das grüne und blaue Product, lassen sich bei der Lebhaftigkeit ihrer Farben genügend scharf abgrenzen. Das Endproduct, welches bei Einwirkung verdünnter alkoholischer Jodlösungen auf Bilirubin resultirt, hat in sehr verdünnten Lösungen eine gelbe, in concentrirteren Lösungen eine bräunlichgelbe Farbe mit einem Stich ins Röthliche.

Meine Versuche erstreckten sich zunächst in der Richtung, festzustellen, unter welchen Versuchsbedingungen die Einwirkung der alkoholischen Jodlösung auf Bilirubin glatt und in quantitativ messbarer Form vor sich gehe. Hiebei ergab sich im Wesentlichen zunächst, dass der Grad der Oxydation abhängig ist, einerseits von den Concentrationsverhältnissen der angewendeten Bilirubin- und Jodlösung und von der Zeitdauer der Einwirkung, anderseits auch davon, dass nur solche Lösungsmittel für Jod und Bilirubin angewendet werden, welche miteinander mischbar sind und dadurch eine unmittelbare innige Einwirkung der beiden Körper gestatten. Ich habe den Oxydationsprocess umso schärfer verfolgen können, in je verdünnterer Lösung ich die beiden Körper auf einander zur Einwirkung brachte, und um diesem Umstande gerecht zu werden, empfiehlt es sich daher, grössere Quantitäten nicht auf einmal

zu verarbeiten, sondern am besten etwa 20—50 *mg* Bilirubin in circa 50—80 cm^3 Chloroform zu lösen und auf die Lösung eine entsprechende Menge einer $^n/_{10}$-alkoholischen Jodlösung einwirken zu lassen. Hiebei muss jedoch bemerkt werden, dass die $^n/_{10}$-alkoholische Jodlösung allein in dieser Verdünnung die Oxydation des Bilirubins nur sehr träge vollführt und über die violette Oxydationsstufe hinaus dieselbe anscheinend nicht zu bewirken vermag, nachdem ich selbst nach mehrtägiger Einwirkung das Endoxydationsproduct nicht zu erhalten vermochte. Hingegen hat sich die $^n/_{10}$ Hübl'sche Jodlösung als ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel bewährt, und zwar sowohl hinsichtlich der Raschheit des Oxydirens, als auch hinsichtlich des quantitativen Verlaufes der Reaction bis zum Endproducte. Von der Verwendung concentrirterer alkoholischer Jodlösungen statt verdünnter Hübl'scher Jodlösungen behufs Darstellung der Oxydationsproducte habe ich aus dem Grunde Abstand genommen, um nicht die als günstigst erkannten Versuchsbedingungen für den quantitativen Verlauf der Reaction wesentlich zu alteriren.

Nachstehend erlaube ich mir, einige Resultate tabellarisch anzuführen, welche zeigen, dass der Grad der Oxydation bei gleichen Bilirubinmengen abhängig ist von der Zeitdauer der Einwirkung, von der Mischbarkeit des Lösungsmittels der oxydirenden Substanzen mit dem Chloroform und von der Stärke des Oxydationsmittels. Die Versuche wurden gleichmässig in der Weise durchgeführt, dass die abgewogene Bilirubinmenge in 20 cm^3 Chloroform gelöst und mit 25 cm^3 der entsprechenden Jodlösung versetzt wurde. Gleichzeitig wurden 25 cm^3 Jodlösung für den Titer angesetzt, nach Verlauf der Reaction beide Lösungen mit genau eingestellter verdünnter Natriumthiosulfatlösung titrirt, und aus der Differenz der Jod-, respective Sauerstoffverbrauch berechnet.

Art der Jodlösung	Angewandte Bilirubin-menge	Zeitdauer der Einwirkung	Verbrauchte Jodmenge	Entsprechend verbrauchte Sauerstoffmenge	Farbe des Oxydationsproductes
$^n/_{100}$-wässerige Jodlösung . .	0·01 *g*	Sofort titrirt	0·000528 *g* J	0 0000664 *g* O	gelb, schwacher Stich ins Grüne
$^n/_{100}$-alkohol. » . .	0·01	» »	0·003696 »	0·0004656 »	grüngelb
$^n/_{100}$ Hübl'sche »	0·01	» »	0·025080 »	0·00316 »	saftgrün
$^n/_{10}$-wässerige » . .	0·01	» »	0·00132 »	0·0001662 »	gelbgrün
$^n/_{10}$-alkohol. » . .	0·01	» »	0·00264 »	0·000332 »	grün, Stich ins Gelbe
$^n/_{10}$ Hübl'sche » . .	0·01	» »	0·05280 »	0·006652 »	blaugrün, Stich ins Rothe
$^n/_{100}$-wässerige » . .	0·01	Nach 5^m titrirt	0·002432 »	0·000432 »	grüngelb
$^n/_{100}$-alkohol. » . .	0·01	» 5^m »	0·007128 »	0·000898 »	grün mit schwachem Stich ins Gelbe
$^n/_{100}$ Hübl'sche » . .	0·01	» 5^m »	0·02930 »	0·003692 »	grün, Stich ins Blaue
$^n/_{10}$-wässerige » . .	0·01	» 5^m »	0·00264 »	0·000332 »	grün, Stich ins Gelbe
$^n/_{10}$-alkohol. » .	0·01	» 5^m »	0·02112 »	0·00266 »	blau, Stich ins Violette
$^n/_{10}$ Hübl'sche » . .	0·01	» 5^m »	0·07128 »	0·00898 »	rothviolett.

Aus der verbrauchten Jodmenge ersehen wir, dass die wässerige Jodlösung auf Bilirubin ceteris paribus schwächer oxydirend wirkt, als die alkoholische, und dass die Hübl'sche Jodlösung rascher und stärker oxydirt, als die alkoholische Lösung.

Diese Thatsache veranlasste mich, bei den nachfolgenden Versuchen als Oxydationsmittel stets eine entsprechend verdünnte Hübl'sche Jodlösung zu verwenden.

Das grüne Oxydationsproduct.
Biliverdin.

In meiner Arbeit über »Beiträge zur Kenntniss der Gallen und über eine quantitative Methode zur Bestimmung des Bilirubins in der menschlichen und thierischen Galle« (Archiv für die gesammte Physiologie, Bd. 57) habe ich bereits an der Hand zahlreicher Versuche nachgewiesen, dass Bilirubin sich quantitativ in eine grüne Verbindung überführen lasse, und zwar sind hiebei zur Oxydation des Bilirubins von der Formel $C_{32}H_{36}N_4O_6$ zwei Atome Sauerstoff, oder bei Zugrundelegung der einfachen Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ ein Atom Sauerstoff erforderlich.

Um daher aus dem Bilirubin zu Biliverdin zu gelangen, sind nach der Gleichung

$$C_{16}H_{18}N_2O_3 + 2J + H_2O = C_{16}H_{18}N_2O_4 + 2HJ$$

für ein Molekül Bilirubin ein Atom Sauerstoff erforderlich. Um nun den Nachweis zu erbringen, dass das bei der Einwirkung der Hübl'schen Jodlösung auf Bilirubin entstehende grüne Product weder ein Jodsubstitutions-, noch ein Jodadditionsproduct, sondern nur ein Oxydationsproduct, und zwar das Biliverdin, darstellt, habe ich unter möglichster Einhaltung der als günstigst erkannten Versuchsbedingungen eine genügende Menge des grünen Productes gewonnen, dasselbe analysirt und seine charakteristischen Eigenschaften identificirt, respective ergänzt.

Darstellung des Biliverdins.

Eine Reihe von Vorversuchen, die ich zum Zwecke der Reindarstellung des grünen Productes durchgeführt habe, haben ergeben, dass sich der Zusatz eines Überschusses von Jodlösung zu dem in Chloroform gelösten Bilirubin nicht empfiehlt,

weil bei der nachfolgenden Entfernung des überschüssigen Jods mit Natriumthiosulfatlösung sich aus dem aus Thiosulfat gebildeten tetrathionsaurem Natron äusserst leicht Schwefel abscheidet, der in die Chloroformschicht übergeht und so das grüne Product verunreinigen muss. Ich habe daher die genau abgewogenen Bilirubinmengen in Chloroform gelöst und dann die äquivalente Menge Hübl'scher Jodlösung im Sinne der Gleichung

$$C_{16}H_{18}N_2O_3 + 2J + H_2O = C_{16}H_{18}N_2O_4 + 2HJ$$

zugesetzt, die Lösung kräftig geschüttelt und einige Zeit der Einwirkung überlassen. Um das resultirende grüne Product von der Jodwasserstoffsäure und dem Quecksilberchlorid, welch letzterer Körper bekanntlich ein Bestandtheil der Hübl'schen Jodlösung ist, zu reinigen, empfiehlt sich die wiederholte Ausschüttelung des grünen Productes mit sehr verdünnter Salzsäure. Reines Wasser ist schon aus dem Grunde nicht geeignet, weil das Biliverdin, welches sowohl in Äthylalkohol, als in alkoholhaltigem Chloroform leicht löslich ist, in die Waschflüssigkeit übergeht, indem das Wasser dem alkoholhaltigen Chloroform den Alkohol und gleichzeitig das Biliverdin entzieht, wodurch ein erheblicher Substanzverlust resultirt. Hingegen zeigte sich, dass bei Verwendung salzsäurehältigen Wassers nur geringe Spuren des grünen Productes in die Waschflüssigkeit übergehen. Um nun von dem grünen Producte eine genügende Quantität für weitere Untersuchungen zu gewinnen, bin ich in der Weise vorgegangen, dass ich eine genau abgewogene Menge von Bilirubin, welche Quantität bei den diversen Versuchen zwischen 40—50 *mg* geschwankt hat, in 80—100 cm^3 Chloroform — und zwar in einer mit einem Glasstöpsel gut verschliessbaren Flasche — gelöst und im Sinne der bereits angegebenen Gleichung die genau äquivalente Menge einer circa $^n/_{10}$ Hübl'scher Jodlösung hinzugefügt habe. Die Stärke der Thiosulfatlösung wurde mittelst Bichromatlösung festgestellt und auf diese bekannte Thiosulfatlösung die Hübl'sche Jodlösung eingestellt.

Nachdem der Titer Schwankungen unterworfen ist, habe ich es behufs grösserer Präcision für nothwendig erachtet, vor

jedem Versuche den Titer neu zu stellen. — Die Auflösung des Bilirubins in Chloroform geht etwas langsam vor sich und muss daher durch wiederholtes Schütteln beschleunigt werden. Nach erfolgtem Hinzufügen des Oxydationsmittels aus einer Bürette, wird die Lösung mehrmals kräftig geschüttelt und einige Zeit stehen gelassen. Ich habe in der Regel das entstandene grüne Product erst am nächstfolgenden Tage mit salzsäurehaltigem Wasser in einem geeigneten Schüttelcylinder ausgewaschen. Dies geschah in der Weise, dass ich nach jedesmaligem Hinzufügen von etwa 50 cm^3 des salzsäurehaltigen Wassers die Lösung kräftig geschüttelt und nach erfolgtem Absitzen der grünen Chloroformschicht letztere von der darüberstehenden wässerigen Flüssigkeit getrennt habe. Das Auswaschen der Chloroformlösung wurde so oft wiederholt, bis eine Probe der Waschflüssigkeit auf Zusatz von Kaliumnitrit und Stärke keine Spur einer Blaufärbung mehr zeigte. Nach diesem Vorgange, welcher im Wesentlichen den von mir als günstigst erkannten Versuchsbedingungen entspricht, habe ich eine Reihe von Oxydationsversuchen durchgeführt, die erhaltenen, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschenen grünen Chloroformlösungen vereinigt und dieselben durch ein mit Chloroform befeuchtetes Filter filtrirt. Nach Abdestilliren des grössten Theiles des Chloroforms, habe ich den übrigen Theil in einer flachen Schale unter vermindertem Druck zum Verdunsten gebracht.

Zur Analyse wurde das erhaltene grüne Product wiederholt in Alkohol gelöst, die Lösung eingeengt und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Versuch I*a*.

Zunächst war es von Interesse, festzustellen, ob das erhaltene grüne Product jodhältig, respective ein Jodderivat sei. Zu diesem Zwecke wurde eine abgewogene Menge — genau 0·124 *g* — mit ausgeglühtem Ätzkalk innig vermengt, in der Verbrennungsröhre verbrannt und in bekannter Weise auf Jod geprüft. Es wurde keine Spur einer Jodreaction wahrgenommen.

Versuch I*b*.

Ein Controlversuch zu gleichem Zwecke nach der Methode von Carius ergab ebenfalls ein negatives Resultat.

Versuch II.

Trotzdem ich angesichts der geringen Substanzmengen, die mir zur Verfügung standen, von einer Gewinnung des grünen Productes in Krystallform absehen musste, habe ich dennoch keine Bedenken gehegt, die amorphe grüne Substanz mit Rücksicht auf ihre sorgfältige Reinigung und Darstellung, welch letztere durch die analytische Übereinstimmung der Oxydationsversuche gegeben war, der Elementaranalyse zu unterwerfen. Die Analyse des, wie angegeben, gereinigten grünen Farbstoffes ergab folgende Resultate:

I. 0·1846 *g* Substanz bei 100° getrocknet lieferten 0·3928 *g* CO_2 und 0·0963 *g* H_2O.
II. 0·1708 *g* Substanz bei 100° getrocknet lieferten 14·4 cm^3 Stickstoff bei 728 *mm B* und 20° C.

In 100 Theilen:

	Berechnet für Biliverdin $C_{16}H_{18}N_2O_4$	Gefunden
C.....	63·58	62·76
H.....	5·96	6·27
N.....	9·26	8·44

Versuch III.

Um noch einen weiteren Beweis zu erbringen, dass das Jod bei Einhaltung der von mir angegebenen Versuchsbedingungen nur als Oxydationsmittel wirkt, habe ich nachstehende Versuche durchgeführt.

Abgewogene Mengen von Bilirubin wurden in Chloroform gelöst, die — im Sinne der bereits wiederholt angeführten Gleichung — genau äquivalenten Mengen $^n/_{10}$ Hübl'scher Jodlösung zugesetzt, wiederholt umgeschüttelt und einige Stunden der Einwirkung überlassen. Hierauf wurde das grüne Product

mit sehr verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, und zwar so lange, bis eine kleine Probe der ausgeschüttelten Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Kaliumnitrit und Stärke keine Jodreaction ergab. Die gesammten Flüssigkeiten, welche zum Auswaschen der grünen alkoholhaltigen Chloroformlösung verwendet wurden, wurden vereinigt und mit einer dem zugesetzten Jod äquivalenten Menge einer verdünnten Lösung von salpetrigsaurem Natron versetzt. Der Titer dieser Lösung wurde mit Permanganat bestimmt. Nach erfolgtem öfteren Umschütteln wurde die Flüssigkeit bis zum nächstfolgenden Tage stehen gelassen, hierauf auf 500 cm^3 aufgefüllt und je 100 cm^3 nach Zusatz von Stärkelösung mit $^n/_{100}$ Natriumthiosulfatlösung möglichst rasch titrirt. Das rasche Titriren ist aus dem Grunde erforderlich, weil das nach Zusatz der $Na_2S_2O_3$-Lösung entstehende Jodnatrium durch die vorhandene salpetrige Säure, respective Untersalpetersäure nach mehreren Minuten Stehen zu Jod reducirt wird.

Der Process verläuft bekanntlich nach folgenden Gleichungen:

$$2NaNO_2 + 2HCl = 2NaCl + N_2O_3 + H_2O$$
$$N_2O_3 + 2HJ = 2NO + J_2 + H_2O$$
$$2NO + O_2 = N_2O_4.$$

Das entstehende Stickoxydgas oxydirt sich sofort zu Untersalpetersäure, respective Stickstofftetroxyd, welches das nach Zusatz der $Na_2S_2O_3$-Lösung entstehende Jodnatrium unter Abscheidung von Jod wieder reducirt. Nach unseren zahlreichen Vergleichsversuchen kann man nach erfolgtem Zusatz genau äquivalenter Mengen salpetrigsauren Natrons die Titration sehr gut zu Ende führen, da bis zum Eintritt der zweiten Reaction einige Minuten erforderlich sind, und das Ende der Reaction sehr leicht zu erkennen ist.

Mehrere in beschriebener Weise angestellte Versuche haben zweifellos ergeben, dass die alkoholische Jodlösung nur oxydirend unter Bildung von Jodwasserstoff einwirke, und dass daher thatsächlich die gesammte zugesetzte Jodmenge in der zur Reinigung des Biliverdins verwendeten Ausschüttelungsflüssigkeit nachgewiesen werden konnte.

Ich gestatte mir, nachstehend eine Beleganalyse in extenso anzuführen:

0·0257 *g* Bilirubin wurden in 40 *cm*³ Chloroform gelöst und hiezu 2·57 *cm*³ einer $^n/_{10}$ Hübl'schen Jodlösung zugesetzt. Diese 2·57 *cm*³ Jodlösung enthalten 0·022734 *g* Jod.

Nun wurden circa 1 *g* Natriumnitrit in 500 *cm*³ Wasser gelöst, 50 *cm*³ dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit einem Überschuss einer circa $^n/_{10}$ Kaliumpermanganatlösung versetzt und der Überschuss von Permanganat mit einer Lösung von Mohr'schem Doppelsalz zurücktitrirt.

Eisentiter: 1 *cm*³ $KMnO_4$ = 0·006152 *g* Fe,

50 *cm*³ der Eisenlösung = 42·58 *cm*³ $KMnO_4$-Lösung,

50 *cm*³ $NaNO_2$-Lösung = 40·02 *cm*³ $KMnO_4$-Lösung minus 15·3 *cm*³ der Eisenlösung,

15·3 *cm*³ der Eisenlösung = 13·03 *cm*³ $KMnO_4$-Lösung.

Somit wurden für 50 *cm*³ der $NaNO_2$-Lösung

$$40·02 - 13·03 = 26·99\ cm^3\ KMnO_4\text{-Lösung}$$

verbraucht. Rechnet man den Eisentiter auf N_2O_3 um, so muss man den Eisentiter mit $\frac{38}{112}$ multipliciren, somit ist

1 *cm*³ $KMnO_4$-Lösung = 0·0020874 *g* N_2O_3.

26·99 *cm*³ $KMnO_4$-Lösung = 0·056339 *g* N_2O_3 = 50 $NaNO_2$-Lösung, demnach

1 *cm*³ $NaNO_2$-Lösung = 0·001337 *g* N_2O_3.

Nun sind 1 Molekül N_2O_3 = 2 Atomen Jod oder:

$$76 : 253 = x : 0·022734,$$

$$x = 0·006829\ g\ N_2O_3,$$

1 *cm*³ $NaNO_2$-Lösung = 0·001327 *g* N_2O_3.

Somit sind 5·15 *cm*³ dieser eingestellten $NaNO_2$-Lösung hinzuzusetzen. Ich habe nun zu der gesammten ausgeschüttelten Flüssigkeit 5·2 *cm*³ der $NaNO_2$-Lösung hinzugefügt, hierauf öfters umgeschüttelt, bis zum nächstfolgenden Tage stehen

gelassen, auf 500 cm^3 aufgefüllt und je 100 cm^3 ohne Zusatz von Jodkalium mit einer $^n/_{100}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung titrirt. Es wurden bei drei aufeinanderfolgenden Titrationen genau je 6·1 cm^3 der $Na_2S_2O_3$-Lösung verbraucht.

1 cm^3 der $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0·0008639 g Jod,

also

6·1 cm^3 der $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0·005269 g Jod in 100 cm^3 der Lösung,

demnach in 500 cm^3 = 0·02635 g Jod;

thatsächlich wurden zugesetzt = 0·02273 g Jod.

Es ist somit die gesammte zugesetzte Jodmenge in der Waschflüssigkeit vorhanden. Das geringe Plus an Jod, welches gefunden wurde, ist nur darauf zurückzuführen, dass 0·05 cm^3 $Na_2S_2O_3$-Lösung mehr zugesetzt wurden, als theoretisch berechnet wurde, und dass man überdies mit kleinen Titrationsfehlern rechnen muss, welche Umstände vereint diese Differenz ergeben.

Fünf weitere in gleicher Weise durchgeführte Controlbestimmungen haben dasselbe Ergebniss geliefert.

Eigenschaften des Biliverdins.

Das nach dem angegebenen Verfahren dargestellte Biliverdin stellt ein amorphes, grünes Product von metallischem Glanze dar. Es stimmt mit dem nach Maly's Verfahren[1] (I. Oxydation des in alkalischer Lösung befindlichen Bilirubins durch den Sauerstoff der Luft; II. Hinzufügen von Bleisuperoxyd zu dem in alkalischer Lösung befindlichen Bilirubin, bis eine Probe mit Säuren eine grüne Füllung ergibt) dargestellten Biliverdin insofern überein, als es unlöslich ist in Wasser, Äther, Benzol, etwas schwer löslich in Chloroform, dagegen leicht löslich in alkoholhaltigem Chloroform, in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig. Es ist ferner löslich in mit Mineralsäuren schwach angesäuertem Alkohol, wobei die alkoholischen Lösungen, namentlich bei Gegenwart von Säuren, blaugrün

[1] Ann. 175, 82.

erscheinen, während die Lösungen in Alkalien eine bräunlich-gelbgrüne Farbe zeigen, welche beim längeren Stehen an Intensität wesentlich abnehmen. Weiters zeigte die alkoholische Lösung des Biliverdins auf Zusatz einer ammoniakalischen Zinkchloridlösung (1 *g* $ZnCl_2$ wurden in 100 *g* Alkohol, dem etwas Ammoniak zugesetzt wird, gelöst) eine grüne Fluorescenz, und zwar erscheint die Lösung im durchfallenden Lichte grün, im darauffallenden Lichte rothbraun. Wird eine geringe Menge des Biliverdins in Schwefelsäure oder salzsäurehaltigem Alkohol gelöst und diese Lösung mit reinem Zinkstaub versetzt, dann beobachtet man nach einiger Zeit eine Farbenveränderung, indem die saftgrüne Farbe zuerst in gelbgrün, dann in gelb übergeht. Löst man etwas Biliverdin in salzsäurehaltigem Alkohol in einem Reagensglase und lässt vorsichtig etwas Chlorwasser längs der Wandung herunterfliessen, dann beobachtet man am Boden des Reagensglases einen blauen Ring, darüber Schichten von violetter, rother und gelber Farbe. Bei Mehrzusatz von Chlor erscheint die ganze Lösung gelb gefärbt und bei einem Überschuss von Chlorwasser farblos.

Auch Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd zeigen analoge Farbenerscheinungen.

Aus den vorstehend angeführten Resultaten geht somit mit Sicherheit die Thatsache hervor, dass das durch Einwirkung der alkoholischen Jodlösung auf Bilirubin unter den angegebenen Versuchsbedingungen entstehende Product weder ein Jodsubstitutions-, noch ein Jodadditionsproduct, sondern nur ein Oxydationsproduct darstellt, und zwar ist dasselbe mit Rücksicht auf die Ergebnisse der Elementaranalyse, sowie der charakteristischen Eigenschaften des Körpers als Biliverdin anzusprechen.

Das Endproduct.

Bilixanthin.

Versetzt man gewogene, in Chloroform gelöste Bilirubinmengen mit einem Überschuss verdünnter Hübl'scher Jodlösung, dann resultirt nach mehrstündiger Einwirkung ein gelbes

Oxydationsproduct, welches in concentrirter Lösung eine gelbbraune Farbe mit einem Stich ins Röthliche besitzt. Dieses gelbe Product, welches bekanntlich auch im Verlaufe der Gmelin'schen Gallenfarbstoffreaction als letztes Oxydationsproduct auftritt, wird durch Oxydationsmittel von der Stärke der Jodlösung nicht weiter verändert, und stellt somit das Endproduct des Oxydationsprocesses mit Jodlösung unter den angegebenen Verhältnissen dar.

Um die Grösse des Sauerstoffverbrauches festzustellen, wurden verschiedene, genau abgewogene Bilirubinmengen von etwa 20—40 *mg* in etwa 40 cm^3, respective 50 cm^3 Chloroform gelöst, zu den Lösungen ein Überschuss von circa $^n/_{10}$ Hübl'scher Jodlösung zugesetzt und circa 24 Stunden unter wiederholtem kräftigen Schütteln stehen gelassen. Alsdann wurde mittelst einer Thiosulfatlösung, die genau auf die Hübl'sche Jodlösung eingestellt war, nach vorherigem Zusatz von Jodkalium und Stärke zurücktitrirt und constatirt, wie viel Hübl'sche Jodlösung, respective wie viel Sauerstoff in Procenten zur Oxydation des Bilirubins bis zum Endproducte verbraucht wurden.

Versuch I: 0·0312 *g* Bilirubin wurden in 50 cm^3 Chloroform gelöst und mit 10 cm^3 Hübl'scher Jodlösung versetzt.

Titer: 1 cm^3 $^n/_{10}$ Hübl'scher Jodlösung = 1·84 cm^3 Thiosulfat,
1 cm^3 Thiosulfatlösung = 0·000345 *g* Sauerstoff.

Am nächstfolgenden Tage wurden 4·05 cm^3 Thiosulfat verbraucht; die Differenz beträgt 14·35 cm^3 Thiosulfatlösung = 0·00485 *g* Sauerstoff.

Der Sauerstoffverbrauch beträgt somit in Procenten: 15·5. Sieben weitere Versuche ergaben folgende Ergebnisse:

		Sauerstoffverbrauch in Procenten	
Versuch	II	15·9	
»	III	15·2	
»	IV	16·0	titrirt nach 3tägigem Stehen.
»	V	15·7	
»	VI	16·9	
»	VII	16·1	titrirt nach 2tägigem Stehen.
»	VIII	17·8	

Aus diesen acht Versuchen resultirt im Mittel die Zahl 16·1% Sauerstoff; nach dem Ergebnisse der Titrationsversuche würde somit das Endproduct um 3 Atome Sauerstoff reicher sein als das Bilirubin.

Zur Darstellung des Endproductes wurden abgewogene Mengen von Bilirubin in Chloroform gelöst, eine 3 Atomen Sauerstoff äquivalente Menge Hübl'scher Jodlösung hinzugefügt und mehrere Tage unter wiederholtem kräftigen Umschütteln stehen gelassen. Hierauf wurde die Chloroformlösung in gleicher Weise, wie bereits bei der Darstellung des Biliverdins angegeben wurde, mit salzsäurehaltigem Wasser so lange ausgewaschen, bis in der Waschflüssigkeit nach Zusatz von Kaliumnitrit und Stärkelösung keine Spur einer Blaufärbung constatirt werden konnte. Die nach diesem Verfahren aus zahlreichen Versuchen resultirenden Chloroformlösungen wurden vereinigt, der grösste Theil des Chloroforms abdestillirt, und der übrige Theil in einer flachen Schale unter vermindertem Druck zum Verdunsten gebracht. Es hinterbleibt eine gelbbraune amorphe Masse von saurer Reaction.

Zur Analyse wurde ein Theil des erhaltenen Productes mehrmals in Chloroform gelöst, das Lösungsmittel verdunstet, und der Rückstand im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Auch bei diesem Producte musste ich aus Mangel an Material auf eine Gewinnung des Körpers in Krystallform Verzicht leisten, zumal dasselbe, nach einigen Vorversuchen zu schliessen, zum Krystallisiren keine Neigung zu haben schien. Nichtsdestoweniger glaubte ich an der Hand der analytisch durchgeführten Oxydation, sowie der sorgfältigen Reindarstellung und der charakteristischen Eigenschaften eine genügende Gewähr zu haben, dass es ein chemisches Individuum darstellt und habe diesen Körper der Elementaranalyse unterzogen.

Trotzdem schon aus den früheren Ergebnissen bei diesem Producte eine Jod-Substitution oder -Addition nicht zu erwarten war, habe ich es doch für angezeigt erachtet, die Abwesenheit von Jod exactest festzustellen.

0·1461 *g* wurden mit ausgeglühtem Ätzkalk innig vermengt, in der Verbrennungsröhre verbrannt und in bekannter

Weise auf Jod geprüft. Das Resultat war ein absolut negatives.

Elementaranalyse:

0·1908 *g* Substanz gaben 0·0525 *g* Wasser und 0·2210 *g* Kohlensäure.

0·1749 *g* Substanz gaben bei 18° C. und 736 *mm* Druck 13·3 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O_6$
Kohlenstoff	57·01	57·48
Wasserstoff	5·53	5·38
Stickstoff	8·68	8·38

Wenn auch die erhaltenen Zahlen nicht so stimmen, wie es wünschenswerth wäre, so darf man bei diesen geringen Differenzen dem Körper wohl die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O_6$ zuerkennen.

Maly (Sitzungsberichte, Bd. 57, 1868), welcher durch Einwirkung von Salpetersäure auf Bilirubin ein Endoxydationsproduct von der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}N_2O_6$ erhalten hat, legte diesem Körper den Namen »Choletelin« bei. Abgesehen nun davon, dass Maly's Endproduct von dem meinigen um 1 Atom Kohlenstoff differirt, kommt noch dazu, dass William Küster in einer vor Kurzem erschienenen sehr interessanten Abhandlung[1] gezeigt hat, dass das Biliverdinmolekül bei Einwirkung stärkerer Oxydationsmittel in der Wärme eine mit Oxydation verbundene Spaltung erleidet, und hiebei ein ätherlöslicher Körper von der empirischen Formel $C_8H_9NO_4$ resultirt. Es ist somit die Bezeichnung »Choletelin«, beziehungsweise »Endproduct« gewissermassen als Ausdruck für einen Oxydationsabschluss nicht glücklich gewählt, und ich erlaube mir daher, für den von mir gewonnenen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O_6$ die Bezeichnung »Bilixanthin« in Vorschlag zu bringen. Dies umsomehr, als es mir, wie ich an

---

[1] Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. 26, S. 190.

anderer Stelle zeigen werde, gelungen ist, aus normalen Harnen einen Farbstoff, »Uroxanthin« genannt, zu gewinnen, welcher nach seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften zu schliessen, eine gewisse Verwandtschaft mit dem »Bilixanthin« zu haben scheint und vielleicht sich als identisch oder isomer erweisen dürfte. In welcher Form der Stickstoff im Bilixanthin enthalten ist, bleibt noch eine offene Frage; jedenfalls handelt es sich nicht um ein Säureamid, da nach Kochen mit Natronlauge keine Spur einer Ammoniakentwickelung beobachtet werden konnte.

Eigenschaften des Bilixanthins.

Das Bilixanthin ist löslich in Alkohol und Chloroform, zum grossen Theile löslich in Äther, ferner in Amylalkohol und unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Von Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure wird es fast gar nicht gelöst, dagegen wird durch die Anwesenheit geringer Mengen von Mineralsäuren in Alkohol die Löslichkeit des Bilixanthins in demselben nicht beeinflusst. In kohlensauren und Ätzalkalien ist es zum grossen Theile löslich; die Feststellung der genauen Löslichkeitsverhältnisse, respective der Art des Rückstandes konnte wegen Mangel an Material nicht durchgeführt werden.

Wird etwas Bilixanthin in Alkohol gelöst, mit Salzsäure angesäuert und etwas Zinkpulver hinzugesetzt, dann tritt keine wahrnehmbare Veränderung auf; auch Schwefelwasserstoff bewirkt keine sichtliche Veränderung. Eine ammoniakalische Zinkchloridlösung ruft keine Fluorescenz hervor.

Quantitative Methode zur Bestimmung des Bilirubins im Harne mittelst alkoholischer Jodlösung.

Auf Grund der von mir bereits früher festgestellten Thatsache, dass Bilirubin bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen durch Einwirkung alkoholischer Jodlösung in einen grünen Farbstoff übergeführt wird, wobei auf 1 Molekül Bilirubin von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O_3$ 2 Atome Jod verbraucht werden, habe ich seinerzeit eine Methode zur annähernd quantitativen Gallenfarbstoffbestimmung im Harne in

Vorschlag gebracht.[1] Nachdem nunmehr der Verlauf des Processes als Oxydationsvorgang mit Sicherheit festgestellt erscheint, habe ich die Methodik der Bilirubinbestimmung im Harne einer exacteren Bearbeitung unterzogen und gestatte mir auf Grund zahlreicher Versuche nachstehende quantitative Methode für Harne zu empfehlen:

Es werden von gallenfarbstoffreichen Harnen 10 cm^3, von gallenfarbstoffarmen Harnen 20 cm^3 genau abgemessen und in einen Schüttelcylinder von etwa 200 cm^3 Inhalt gebracht, der am Boden eine birnenförmige Gestalt und ein möglichst kurzes Ausflussrohr besitzt. Zu dem Harne setzt man 20 cm^3 Chloroform, 10 cm^3 10procentige Chlorbaryumlösung und 50 cm^3 Salzsäure (1 : 5) hinzu, und schüttelt das Ganze mehrere Minuten kräftig durch.[2] Nach erfolgtem Absitzenlassen lässt man 15 cm^3 von der Chloroformlösung in einen geaichten Schüttelcylinder (circa 25 cm Höhe und 3 cm Weite) abfliessen. Da in dem kurzen Ausflussrohre einige Tropfen der Chloroformlösung zurückbleiben, empfiehlt es sich, den geschlossenen Schüttelcylinder umzudrehen und durch Öffnen des Hahnes die minimale Chloroformmenge in den Schüttelcylinder zurückfliessen zu lassen. Hierauf bringt man weitere 15 cm^3 Chloroform in den Schüttelapparat, schüttelt kräftig durch, lässt absitzen und hierauf 12 cm^3 der Chloroformlösung in den Standcylinder abfliessen. Nunmehr setzt man 10 cm^3 Chloroform von Neuem hinzu und nach erfolgtem Schütteln und Absetzenlassen lässt man 8 cm^3 der Chloroformlösung abfliessen. Nach diesem Vorgange hat man die gesammte Gallenfarbstoffmenge aus der in Arbeit genommenen Harnmenge extrahirt. Da stets Spuren von Harn durch den mit dem Chloroform abgehenden Niederschlag mitgerissen werden, wodurch in Folge der Jodaufnahme des Harns unrichtige Ergebnisse resultiren würden, empfiehlt es sich, den Inhalt des Standcylinders mit circa 30 cm^3 Salzsäure (1 : 1) zweimal auszuwaschen. Dies geschieht in der Weise, dass man in den Cylinder 30 cm^3 Salzsäure bringt,

---

[1] Wiener medic. Wochenschrift, 20, 21, 1894.

[2] Der Salzsäurezusatz hat den Zweck, einerseits den Niederschlag zu verringern, anderseits die Lösung so zu verdünnen, dass mit dem Niederschlag erheblich weniger Harn mitgerissen wird.

wiederholt umrührt, absetzen lässt und nunmehr circa 25 cm^3 der über dem Niederschlage befindlichen fast klaren Flüssigkeit abpipettirt. Das Abpipettiren kann entweder in der Weise geschehen, dass man mittelst einer Pipette, die mit einem Stückchen Schlauch und Quetschhahn versehen ist, die über dem Niederschlage befindliche klare Flüssigkeit aufsaugt, hierauf den Quetschhahn schliesst, einige Minuten der Ruhe überlässt, wobei etwaige Spuren des aufgesaugten Niederschlages sich in der Ausflussöffnung der Pipette ansammeln, die man hierauf durch langsames Öffnen des Quetschhahnes ausfliessen lässt, oder man geht in der Weise vor, dass man die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit mittelst einer Vorrichtung ähnlich jener bei einer Spritzflasche, leicht und bequem entfernt.

Diese Manipulation — Zusatz von 30 cm^3 Salzsäure (1:1), Schütteln und Abpipetiren — wird noch einmal wiederholt[1] und dann der Inhalt des Standcylinders in eine Stöpselflasche gebracht, hierauf der Cylinder zweimal mit je 25 cm^3 Alkohol nachgewaschen — um den an den Glaswänden anhaftenden Niederschlag vollkommen zu entfernen — und diese Waschflüssigkeit der Hauptmenge zugefügt. Hierauf setzt man 10 cm^3 einer circa $^n/_{100}$ Hübl'scher Jodlösung hinzu, schüttelt durch etwa 5 Minuten öfters durch, setzt dann etwa 5 cm^3 einer 10procentigen Jodkalilösung und 5 cm^3 einer frisch hergestellten Stärkelösung,[2] sowie etwa 100 cm^3 destillirtes Wasser hinzu, schüttelt einige Male kräftig durch und titrirt mit circa $^n/_{100}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung wieder zurück, bis die über dem Chloroform stehende rothbraune Flüssigkeit nach jeweiligem Zusatze von Natriumthiosulfat, Durchschütteln und Absitzenlassen vollkommen entfärbt erscheint. Gegen den Schluss der Titration

---

[1] Die salzsäurehaltigen Waschwässer wurden wiederholt mit 10 cm^3 Chloroform ausgeschüttelt, das Choroform in eine kleine Reagensflasche gebracht und mit $^n/_{100}$ Hübl'scher Jodlösung oxydirt. Es wurde hierbei in keinem Falle mehr als eine einer 0·1 cm^3 circa $^n/_{100}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung äquivalenten Jodmenge verbraucht, so dass durch das zweimalige Auswaschen mit Salzsäure fast gar kein Farbstoff entzogen wird.

[2] Durch den Zusatz der Stärke entsteht keine Blaufärbung, sondern eine rothbraune Färbung, die nach starkem Verdünnen mit Wasser in eine Blauviolett-Färbung übergeht, welche das Titriren wesentlich erleichtert.

giesst man, um den Endpunkt deutlich zu erkennen, je circa 2—3 cm^3 von der nach dem Absitzen über dem Chloroform stehenden Flüssigkeit in zwei Eprouvetten, setzt zu der einen circa 0·3 cm^3 $Na_2S_2O_3$-Lösung hinzu, schüttelt um und vergleicht die Färbungen in beiden Reagensgläschen. Erscheint die Flüssigkeit in der einen Eprouvette lichter gefärbt, so giesst man den Inhalt der Eprouvetten zurück, schüttelt um und wiederholt diesen Vorgang so oft, bis die Färbungen in den Reagensgläsern nach Zusatz einiger Tropfen $Na_2S_2O_3$-Lösung ganz gleich erscheinen.

Alsdann ist die Titration beendet.

Bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen kann man die Titration ziemlich genau durchführen, und der Fehler beträgt höchstens 0·1 cm^3 einer $^n/_{100}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung. Die Methode erfordert zu ihrer Ausführung etwa 1—$1^1/_2$ Stunden.

Versuche mit künstlich hergestellten Bilirubinharnen.

Versuchsreihe 1.

0·0228 g Bilirubin wurden in etwa 30 cm^3 einer 10procentigen Sodalösung gelöst und mit einem mit Sodalösung alkalisch gemachten normalen Harne (spec. Gewicht 1·0205 bei 15° C.) auf 200 cm^3 aufgefüllt. Von dieser Lösung (A) wurden verschiedene Quantitäten entnommen und der Gallenfarbstoffgehalt quantitativ bestimmt.

1. 10 cm^3 der Lösung A wurden in einen Scheidetrichter gebracht, 20 cm^3 Chloroform und 5 cm^3 einer 10procentigen Chlorbaryumlösung zugesetzt, ausgeschüttelt, 10 cm^3 des gelbgrüngefärbten Niederschlages in einen Messcylinder abgelassen, und diese Manipulation noch zweimal wiederholt. Der Inhalt des Messcylinders wurde in eine Reagensflasche gebracht, der Messcylinder mit Alkohol nachgespült, hierauf 10 cm^3 Salzsäure (1:3) zugesetzt und geschüttelt. Hierauf wurden 5 cm^3 einer circa $^n/_{100}$ Hübl'schen Jodlösung zugesetzt, 5 Minuten geschüttelt und nach Zusatz von circa 2 cm^3 einer 10procentigen Jodkaliumlösung und Stärke mit unterschwefligsaurem Natron (circa $^n/_{100}$) zurücktitrirt. Die Titration ist beendet, sobald die über dem Chloroform befindliche Lösung farblos erscheint; das Chloroform selbst ist am Schlusse der Reaction zinnobergrün gefärbt.

10 *cm*³ Harn enthalten 0·00114 *g* Bilirubin; hinzugefügt wurden

5 *cm*³ Jodlösung = 8·3 *cm*³ $Na_2S_2O_3$-Lösung,

zurücktitrirt

7·1 *cm*³ $Na_2S_2O_3$-Lösung (Mittel aus 4 Titrationen);

1 *cm*³ $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0·0008639 *g* Jod.

Es wurden verbraucht

1·2 *cm*³ $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0·001037 *g* Jod.

Bilirubin in Liter { vorhanden . . . 0·114 *g*
gefunden . . . . 0·117 »
Differenz . . . . 0·003 *g* pro Liter.

2. 10 *cm*³ Harn:

Verbraucht . . . . . 1·2 *cm*³ $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0·001037 *g* Jod.

Bilirubin in Liter { vorhanden . . . 0·114 *g*
gefunden . . . . 0·117 »
Differenz . . . . 0·003 *g* pro Liter.

3. 15 *cm*³ Harn:

Verbraucht . . . . . 1·75 *cm*³ $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0·001512 *g* Jod.

Bilirubin in Liter { vorhanden . . . 0·114 *g*
gefunden . . . . 0·113 »
Differenz . . . . 0·001 *g* Bilirubin pro Liter.

4. 15 *cm*³ Harn:

Verbraucht . . . . . 1·8 *cm*³ $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0·001555 *g* Jod.

Bilirubin in Liter { vorhanden . . . 0·114 *g*
gefunden . . . . 0·117 »
Differenz . . . . 0·003 *g* Bilirubin pro Liter.

5. 20 *cm*³ Harn:

Verbraucht . . . . . 2·45 *cm*³ $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0·002116 *g* Jod.

Bilirubin in Liter { vorhanden . . . 0·114 *g*
gefunden . . . . 0·121 »
Differenz . . . . 0·007 *g* Bilirubin pro Liter.

6. 20 *cm*³ Harn:

Verbraucht.....2·4 *cm*³ $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0·0020734 *g* Jod.

Bilirubin in Liter { vorhanden . . . 0·114 *g*
gefunden . . . . 0·117 »
Differenz . . . . 0·003 *g* Bilirubin pro Liter.

7. 30 *cm*³ Harn:

Verbraucht.....3·6 *cm*³ $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0·00311 *g* Jod.

Bilirubin in Liter { vorhanden . . . 0·114 *g*
gefunden . . . . 0·117 »
Differenz . . . . 0·003 *g* Bilirubin pro Liter.

8. 30 *cm*³ Harn:

Verbraucht.....3·55 *cm*³ $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0·003067 *g* Jod.

Bilirubin in Liter { vorhanden . . . 0·114 *g*
gefunden . . . . 0·115 »
Differenz . . . . 0·001 *g* Bilirubin pro Liter.

9. 40 *cm*³ Harn:

Verbraucht.....4·7 *cm*³ $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0·00406 *g* Jod.

Bilirubin in Liter { vorhanden . . . 0·114 *g*
gefunden . . . . 0·114 »
Differenz . . . . 0·000 *g* Bilirubin pro Liter.

Versuchsreihe 2.

0·01 *g* Bilirubin wurden in 12 *cm*³ 10procentiger Sodalösung gelöst und mit einem — vorher mit 10procentiger Sodalösung alkalisch gemachten — sehr stark concentrirten Harne vom spec. Gew. 1·032 auf 100 *cm*³ aufgefüllt.

Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Angewandte Harnmenge	Bilirubin gefunden	Bilirubin pro Liter Harn		
		vorhanden	gefunden	Differenz pro Liter
10 *cm*³	0·00109 *g*	0·100 *g*	0·109 *g*	0·009 *g*
10	0·00108	0·100	0·108	0·008
20	0·00212	0·100	0·106	0·006
20	0·00216	0·100	0·108	0·008
30	0·00318	0·100	0·106	0·006

Versuchsreihe 3.

Icterischer Harn. Spec. Gew. 1·024, enthaltend Albumin und Nucleoalbumin in Spuren, sonst keine pathologischen Elemente.

Der Gallenfarbstoff wurde in angegebener Weise extrahirt, 10 *cm*³ einer circa $^{n}/_{100}$ Hübl'schen Jodlösung hinzugefügt und mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitrirt.

Die Resultate sind in nachstehender Tabelle angeführt.

Angewandte Harnmenge	Bilirubin gefunden	Bilirubin pro Liter (gerechnet)	Differenz gegen das Mittel von 0·106
10 *cm*³	0·00107 *g*	0·107 *g*	+0·001
10	0·00107	0·107	+0·001
20	0·00214	0 107	+0·001
20	0·00214	0·107	+0·001
30	0·00311	0·104	−0·002
30	0·00311	0·104	−0·002

Versuchsreihe 4.

Icterischer Harn. Spec. Gew. 1·032, enthaltend Traubenzucker 9 *g* pro Liter; Harnsäure in bedeutendem Überschusse 1·23 *g* pro Liter (Relation zwischen Harnsäure und Harnstoff 1:21·8); Indican stark vermehrt (Relation zwischen der gepaarten zur gesammten Schwefelsäure 1:7); Albumin in geringen Mengen 0·3 *g* pro Liter. — Der mikroskopische Befund ergab die Anwesenheit einzelner scharf contourirter hyaliner Cylinder.

Die Ergebnisse der Titration sind in nachstehender Tabelle verzeichnet.

Angewandte Harnmenge	Bilirubin gefunden	Bilirubin pro Liter (gerechnet)	Differenz gegen das Mittel von 0·258
10 cm^3	0·00248 g	0·248 g	−0·010
10	0·00262	0·262	+0·004
20	0·00531	0·265	+0·007
20	0·00515	0·256	−0·001

Fassen wir die analytischen Ergebnisse zusammen, so resultirt, dass die Methode ziemlich befriedigende Resultate liefert, und zwar ganz besonders bei nicht zu stark concentrirten Harnen. Jedoch bewegen sich auch in letzterem Falle die Differenzen in solchen Grenzen, dass die Methode zur quantitativen Bestimmung des Bilirubins in Harnen für klinische und physiologisch-chemische Zwecke als eine vollkommen geeignete bezeichnet werden kann.

Über die Dissociation der Gase bei constantem Druck und bei Überschuss eines der Dissociationsproducte

von

Dr. **Rud. Wegscheider.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1899.)

I. Theoretisches.

Die meisten chemischen Reactionen vollziehen sich in Wirklichkeit bei (annähernd) constantem Druck. Es scheint mir daher nicht überflüssig, auf eine einfache Beziehung aufmerksam zu machen, die bei constantem Druck und constanter Temperatur für den Einfluss des Überschusses eines der Dissociationsproducte bei Gasen gilt, deren Moleküle durch Dissociation in je zwei einfachere Moleküle zerfallen.

Für die Betrachtung der Reactionen bei constantem Druck verwendet man am einfachsten die numerischen[1] Concentrationen, die ich zum Unterschiede von den gewöhnlich verwendeten räumlichen Concentrationen mit $\varkappa$ bezeichnen will und die definirt sind durch $\varkappa_1 = \frac{\mu_1}{\mu_1 + \mu_2 + \ldots}$, wo μ_1, μ_2 u. s. w. die Mengen der vorhandenen Stoffe in Gramm-Molekülen bedeuten.

Beim Gleichgewicht ist $\log K_\varkappa = \Sigma n \log \varkappa$, wo $K_\varkappa$ eine von der Natur der Reaction, von Temperatur und Druck abhängige Constante, n die in der Reactionsgleichung vorkommenden Molekülzahlen bedeutet. Der Index $\varkappa$ bei $K_\varkappa$ soll diese Gleichgewichtsconstante von der gewöhnlichen, auf die räumlichen

---

[1] Planck, Wied. Ann., *32*, 491 (1887).

Concentrationen $\left(c_1 = \frac{\mu_1}{v} \text{ u. s. w.}\right)$ bezüglichen und daher mit K_c zu bezeichnenden unterscheiden.

Der Vortheil, den die Benützung von K_x bei constantem Druck bietet, beruht darauf, dass $\Sigma n \log x$ nur die Massen enthält und dass daher bei gegebenen Massen das Gleichgewicht durch K_x (welches den Einfluss der Temperatur und des Druckes auf das Gleichgewicht vollständig enthält) völlig bestimmt ist.

Dagegen ist K_c bei Gasen nur von der Temperatur abhängig. $\Sigma n \log c$ enthält aber auch das Volum, und es sind daher bei gegebenen Massen und gegebenem K_c verschiedene Gleichgewichte je nach dem Drucke möglich (ausgenommen den Fall, dass sich bei der Reaction die Molekülzahl nicht ändert).

Es seien nun bei constantem äusserem Druck und constanter Temperatur μ Gramm-Moleküle eines Gases gegeben, dessen Moleküle durch Dissociation in je zwei Moleküle zerfallen. Die Reactionsgleichung hat also die Form $A \rightleftarrows A_1 + A_2$. Der Dissociationsgrad beim Gleichgewichte sei α, d. h. von je einem Gramm-Molekül seien $1-\alpha$ undissociirt. Die Molekülzahlen sind dann: Undissociirtes Gas $\mu(1-\alpha)$, Dissociationsproducte $\mu\alpha$ und $\mu\alpha$. Die Summe der Molekülzahlen ist $\mu(1+\alpha)$, die Gleichgewichtsbedingung

$$K_x = \left[\frac{\mu\alpha}{\mu(1+\alpha)}\right]^2 : \frac{\mu(1-\alpha)}{\mu(1+\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}. \qquad 1)$$

Daraus folgt

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_x}{K_x+1}}. \qquad 1a)$$

Nun sollen bei unverändert bleibendem äusserem Druck und unveränderter Temperatur μ_1 Moleküle des einen Dissociationsproductes beigemischt werden. Der Dissociationsgrad beim Gleichgewicht sei nunmehr α_1. Die Molekülzahlen sind: Undissociirtes Gas $\mu(1-\alpha_1)$, Dissociationsproducte $\mu\alpha_1$ und $\mu_1 + \mu\alpha_1$, die Summe der Molekülzahlen $\mu_1 + \mu(1+\alpha_1)$. Die Gleichgewichtsbedingung ist:

$$K_x = \frac{\mu\alpha_1}{\mu_1+\mu(1+\alpha_1)} \cdot \frac{\mu_1+\mu\alpha_1}{\mu_1+\mu(1+\alpha_1)} : \frac{\mu(1-\alpha_1)}{\mu_1+\mu(1+\alpha_1)}$$

oder

$$K_x = \frac{\alpha_1(\mu_1+\mu\alpha_1)}{(1-\alpha_1)[\mu_1+\mu(1+\alpha_1)]}. \qquad 2)$$

Daraus folgt unter Berücksichtigung der Gleichung 1*a*)

$$\alpha_1 = -\frac{\mu_1}{2\mu} + \sqrt{\frac{\mu_1^2}{4\mu^2} + \frac{K_x}{1+K_x} \cdot \frac{\mu+\mu_1}{\mu}} =$$

$$= -\frac{\mu_1}{2\mu} + \sqrt{\frac{\mu_1^2}{4\mu^2} + \frac{\mu+\mu_1}{\mu}\alpha^2}. \qquad 2b)$$

Das Minuszeichen vor der Wurzel kommt nicht in Betracht, weil α_1 nicht negativ sein kann.

Für einen sehr grossen Überschuss des einen Dissociationsproductes ($\mu_1 = \infty$) geht Gleichung 2) über in

$$K_x = \frac{\alpha_\infty}{1-\alpha_\infty}, \qquad 3)$$

wo α_∞ den Dissociationsgrad bei sehr grossem Überschuss des einen Dissociationsproductes bedeutet. Aus Gleichung 1) und 3) folgt $\alpha^2 : (1-\alpha^2) = \alpha_\infty : (1-\alpha_\infty)$ oder

$$\alpha_\infty = \alpha^2. \qquad 4)$$

Bei gleichem äusserem Druck und gleicher Temperatur ist der Dissociationsgrad bei unendlich grossem Überschuss des einen Dissociationsproductes gleich dem Quadrat des Dissociationsgrades bei Abwesenheit eines Überschusses.

Multiplicirt man beide Seiten der Gleichung 2) mit dem Nenner der rechten Seite und differenzirt bei constantem μ, so ergibt sich unter Berücksichtigung von 1*a*):

$$\frac{d\alpha_1}{d\mu_1} = -\frac{\alpha_1 - \frac{K_x}{K_x+1}}{\mu_1+2\alpha_1\mu} = -\frac{\alpha_1-\alpha^2}{\mu_1+2\alpha_1\mu}.$$

$\frac{d\alpha_1}{d\mu_1}$ kann nur Null werden, wenn $\alpha^2 = \alpha_1$. Das ist nach Gleichung 4) der Fall, wenn μ_1 unendlich wird. α_1 hat also für endliche μ_1 kein Maximum oder Minimum, beziehungsweise der Differentialquotient wechselt sein Zeichen nicht, so lange μ_1 endlich ist. Da $\alpha^2 < \alpha$, folgt:

Wenn Druck und Temperatur constant sind, sinkt der Dissociationsgrad mit wachsendem Überschusse des einen Dissociationsproductes bis zu einem Grenzwerthe, der dem Quadrat des Dissociationsgrades bei Abwesenheit eines Überschusses gleich ist. Bei constantem äusserem Druck überwiegt also immer die dissociationshemmende Wirkung des Überschusses gegenüber der dissociationsfördernden Herabminderung des Partialdruckes des in Dissociation begriffenen Gases. Es ist aber bei constantem Druck nicht möglich, durch Zuführung eines Überschusses eines der Dissociationsproducte die Dissociation auf einen zu vernachlässigenden Betrag herabzudrücken, wenn nicht der Dissociationsgrad der reinen Verbindung unter gleichen Umständen einen ziemlich kleinen Werth hat.

Verwickeltere Dissociationen. In ähnlicher Weise kann man auch den Einfluss des Überschusses eines der Dissociationsproducte unter constantem Druck bei verwickelteren Dissociationen darstellen; doch sind die Gleichungen für α_1 von höherem als dem zweiten Grade, wenn auf einer Seite der Reactionsgleichung mehr als zwei Moleküle stehen.

Für den Grenzwerth des Dissociationsgrades bei sehr grossem Überschusse des einen Dissociationsproductes findet man $\alpha_\infty = 1$ bei Dissociationen nach der Gleichung $A \rightleftarrows n_1 A_1 + + n_2 A_2 + \ldots$, wenn $\Sigma n > n_1 + 1$ oder $n_2 + n_3 + \ldots > 1$, wo n_1 sich auf jene Molekelart bezieht, von der ein Überschuss zugesetzt wurde. In diesem Falle wird also die Dissociation bei sehr grossem Überschusse vollständig; die Wirkung des Überschusses verschwindet gegenüber der Herabminderung des Partialdruckes von A.

Im Falle $\Sigma n = n_1 + 1$ lautet die Dissociationsgleichung $A \rightleftarrows n_1 A_1 + A_2$. Der Fall $n_1 = 1$ ist bereits besprochen. Wenn $n_1 > 1$, also $\Sigma n > 2$, so fällt ein Überschuss von A_2 unter den

eben erwähnten Fall, wo $\alpha_\infty = 1$. Für einen Überschuss von A_1 bekommt α_∞ einen zwischen 0 und 1 liegenden Werth, der aus

$$\frac{\alpha_\infty}{1-\alpha_\infty} = \frac{n_1^{n_1}\alpha^{n_1+1}}{(1-\alpha)(1+n_1\alpha)^{n_1}}$$

berechnet werden kann.

Bei **Dissociationen im weiteren Sinne** (Reactionsgleichung $n_0 A \rightleftarrows n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots$) ist $\alpha_\infty = 1$, wenn $n_1 + n_2 + \ldots > n_0 + n_1$ oder $n_2 + n_3 + \ldots > n_0$ ist, wo n_1 sich wieder auf den Körper bezieht, von welchem ein Überschuss zugesetzt wurde.

Für $n_1 + n_2 + \ldots = n_0 + n_1$ ist

$$\left(\frac{\alpha_\infty}{1-\alpha_\infty}\right)^{n_0} = \left(\frac{n_1}{n_0}\right)^{n_1} \frac{\alpha^{n_1+n_2+\ldots}}{\left(1+\frac{n_1}{n_0}\alpha\right)^{n_1}(1-\alpha)^{n_0}}.$$

Für $n_1 + n_2 + \ldots < n_0 + n_1$ ist $\alpha_\infty = 0$; ein grosser Überschuss des einen Dissociationsproductes hindert also die Dissociation völlig. Das ist z. B. bei der Dissociation des Jodwasserstoffes der Fall, wo $n_1 = n_2 = 1$, $n_0 = 2$.

Ein Beispiel für beide letzterwähnten Fälle bietet die Dissociation der Kohlensäure dar (Reactionsgleichung $2\,CO_2 \rightleftarrows O_2 + 2\,CO$; $n_0 = 2$, $n_{O_2} = 1$, $n_{CO} = 2$).

Ist der Sauerstoff in sehr grossem Überschuss, so ist $n_{O_2} + n_{CO} = n_0 + n_{O_2}$. Es kann also durch Zufuhr von überschüssigem Sauerstoff das Kohlenoxyd nie vollständig verbrannt werden, wenn bei gleicher Temperatur und gleichem Druck das Kohlendioxyd merklich dissociirt ist.

Man hat

$$\left(\frac{\alpha_\infty}{1-\alpha_\infty}\right)^2 = \frac{\alpha^3}{(2+\alpha)(1-\alpha)^2}.$$

Daraus berechnen sich folgende Werthe für den Dissociationsgrad bei unendlichem Überschusse von Sauerstoff und constantem Druck:

α	0·01	0·1	0·3	0·5	0·7	0·9
α_∞	0·0007	0·024	0·134	0·309	0·543	0·834

Man sieht daraus, dass ein grosser Sauerstoffüberschuss die Dissociation der Kohlensäure um so stärker zurückdrängt, je kleiner sie an sich ist.

Ist das Kohlenoxyd in sehr grossem Überschusse, so ist $n_{O_2}+n_{CO} < n_0+n_{CO}$; die Dissociation der Kohlensäure bei constantem äusserem Druck wird also durch einen sehr grossen Kohlenoxydüberschuss völlig aufgehoben.

Eine Erweiterung dieser Betrachtungen auf beliebige Gasreactionen ist vorläufig ohne Interesse; es gelten dieselben Regeln, die im folgenden für Lösungen besprochen werden. Bei constant gehaltenem Volum drängt bekanntlich ein Überschuss eines der Dissociationsproducte die Dissociation unter allen Umständen zurück; ein unendlich grosser Überschuss verhindert sie völlig, unabhängig von der Art der Dissociation.

In **Lösungen** gelten natürlich analoge Beziehungen für den Grenzwerth der Umsetzung bei unendlich grosser Verdünnung. Es finde bei constanter Temperatur und constantem äusserem Druck die Reaction statt:

$$n_0 A_0 + n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots,$$

wo A_0 das Lösungsmittel bedeutet und n_0 auch Null sein kann. Wenn kein indifferentes Lösungsmittel da ist, ist der im Überschusse befindliche Bestandtheil als Lösungsmittel zu betrachten.

Unter Einführung der Zeichen $\Sigma n = n_1+n_2+\ldots$ und $\Sigma n' = n_1'+n_2'+\ldots$ gelten folgende Sätze:

1. Wenn $\Sigma n' - \Sigma n > 0$, so verläuft die Reaction bei unendlich grosser Verdünnung vollständig.

Ein Beispiel hiefür ist die Hydrolyse von Salzen, wenn entweder die Säure oder die Base sehr schwach ist, also als undissociirt betrachtet werden kann, während das zweite Product der Hydrolyse und das Salz selbst als völlig dissociirt angenommen werden können. Bezeichnet $\bar{S}$ das ν-werthige Säureradical, $\overset{+}{B}$ das π-werthige basische Radical, so ist die Reactionsgleichung

$$\pi\bar{S}+\nu\overset{+}{B}+\nu\pi H_2O = \pi SH_\nu+\nu\overset{+}{B}+\nu\pi\bar{O}H,$$

wenn die Säure als schwach angenommen wird. Es ist $\Sigma n' = \nu+\pi+\nu\pi$, $\Sigma n = \pi+\nu$.

Ein weiteres Beispiel ist die elektrolytische Dissociation, und zwar auch dann, wenn man im Sinne der Anschauungen von Werner[1] die Ionen mit Molekülen des Lösungsmittels verbunden betrachtet, die nicht dissociirten Moleküle dagegen nicht (Reactionsgleichung für einwerthige Ionen $BS+(m+n)H_2O = \overset{+}{B}.mH_2O+\overset{-}{S}.nH_2O$, $\Sigma n' = 2$, $\Sigma n = 1$).

Ferner gehören hieher die Esterbildung bei Überschuss von Säure oder Alkohol, wo dann der im Überschuss befindliche Bestandtheil als Lösungsmittel zu betrachten ist ($\Sigma n' = 2$, $\Sigma n = 1$), die Dissociation des gelösten N_2O_4 u. s. w.

2. Wenn $\Sigma n' - \Sigma n < 0$, so wird die Reaction durch unendliche Verdünnung vollständig gehemmt.

3. Wenn $\Sigma n' = \Sigma n$, so nähert sich der umgesetzte Bruchtheil unter sonst gleichen Umständen mit steigender Verdünnung einem endlichen (von Null verschiedenen) Grenzwerth. Ist ausserdem $n_0 = 0$, betheiligt sich also das Lösungsmittel nicht an der Reaction, so ist der umgesetzte Bruchtheil unter sonst gleichen Umständen unabhängig von der Verdünnung.

Beispiele sind die Bildung von Amyläthern aus Amylen und Säuren bei Überschuss von Amylen[2] oder von Säure, die Hydratbildung in wässeriger Lösung,[3] die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und Basen,[4] wenn man das Salz als völlig dissociirt, die Säure und Base als undissociirt annehmen darf (Reactionsgleichung $\pi\overset{-}{S}+\nu\overset{+}{B}+\nu\pi H_2O = \pi SH_\nu+\nu B(OH)_\pi$, $\Sigma n' = \Sigma n = \nu+\pi$), die Umlagerung tautomerer Substanzen in verdünnten Lösungen u. s. w.

Die Sätze 1. und 2. lassen sich auch folgendermassen aussprechen: Wenn eine in verdünnter Lösung verlaufende Reaction mit einer Änderung des osmotischen Druckes verbunden ist, so tritt bei weiterer Verdünnung eine Verschiebung des Gleichgewichtes ein, welche den osmotischen Druck steigert, also im entgegengesetzten Sinne beeinflusst

---

[1] Zeitschr. für anorg. Chemie, *3*, 294 (1893).

[2] Nernst, Theor. Chem., 2. Aufl., S. 421.

[3] Ebendort, S. 430.

[4] Arrhenius, Zeitschr. für phys. Chemie, *5*, 20 (1890).

wie die Verdünnung. Dieser Satz über den Einfluss der Verdünnung auf das Gleichgewicht ist völlig analog den Sätzen über den Einfluss von Temperatur- und Druckänderungen auf das Gleichgewicht.

II. Dissociation des Phosphorpentachlorids bei Gegenwart von Phosphortrichlorid.

Versuche, welche eine genaue Prüfung der vorstehenden Gleichungen gestatten würden, sind mir nicht bekannt.[1] Immerhin ist es nicht ohne Interesse, sie zur Besprechung der Versuche von Wurtz[2] über die Dampfdichte des Phosphorpentachlorids bei Gegenwart eines Überschusses von Phosphortrichlorid unter Atmosphärendruck anzuwenden.

Wurtz hat seine Versuche in der Absicht angestellt, durch den Zusatz des Phosphortrichlorids die Dissociation des Pentachlorids aufzuheben, und hat in der That unter diesen Umständen für die Dampfdichte des Pentachlorids Werthe erhalten, welche der theoretischen Dampfdichte der unzersetzten Verbindung (7·21) grösstentheils nahekommen; er fand bei Temperaturen zwischen 160 und 177° Werthe zwischen 6·66 und 8·30. Nur ein bei 190° ausgeführter Versuch gab 6·25. Wurtz zog daher den Schluss, dass das Phosphorpentachlorid unter seinen Versuchsbedingungen die normale Dampfdichte habe.

Gibbs[3] hat die in den Comptes rendus mitgetheilten endgiltigen Versuche von Wurtz auf Grund der von ihm aufgestellten Gesetze des chemischen Gleichgewichtes einer Berechnung unterzogen. Er zeigte zunächst, dass die Versuche von Mitscherlich, Cahours, Wurtz und Troost und Hautefeuille über die Dampfdichten des reinen oder mit Luft gemischten Phosphorpentachlorids in der Regel mit genügender Annäherung durch die Formel

$$\log \frac{3{\cdot}6(D-3{\cdot}6)}{(7{\cdot}2-D)^2} = \frac{5441}{t_c+273} + \log p - 14{\cdot}353. \qquad 5)$$

---

[1] Die Versuche von Friedel über den Chlorwasserstoff-Methyläther bespreche ich in einer besonderen Mittheilung.

[2] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *3*, 573 (1870); Comptes rendus, *76*, 601 (1873).

[3] American Journal of Science and arts. III. Series, *18*, 383 (1879).

dargestellt werden können, wo D Dampfdichte, t_c Temperatur in Celsiusgraden und p Druck in Millimetern Quecksilber bedeutet.

Für die Partialdrucke beim Gleichgewicht gilt daher die Formel

$$\log \frac{p_5}{p_2 p_3} = \frac{5441}{t_c + 273} - 13 \cdot 751,$$

wo p_2, p_3 und p_5 die Partialdrucke von Cl_2, PCl_3 und PCl_5 bedeuten.

Gibbs führte in letztere Formel den Gesammtdruck p und die Drucke P_2 und P_3 ein, welche die zum Aufbau des Systems nöthigen Mengen von Chlor und Phosphortrichlorid im gleichen Volum bei der gleichen Temperatur haben würden, und erhielt so die Gleichung

$$\log \frac{P_2 + P_3 - p}{(p - P_2)(p - P_3)} = \frac{5441}{t_c + 273} - 13 \cdot 751,$$

welche aus den Beobachtungen von Wurtz den Gesammtdruck des Systems zu berechnen gestattet.

Gibbs verglich diese berechneten Drucke mit den aus den Angaben von Wurtz über den Barometerstand und die bei den Dichtebestimmungen zurückgebliebenen Luftreste abgeleiteten und fand, dass die berechneten Drucke durchschnittlich um 18 *mm* oder etwas mehr als 2% höher waren als die beobachteten. Er schätzte die Abweichungen des (wie bei allen Dämpfen zu kleinen) Productes von Druck und Volum vom theoretischen Werth beim Phosphortrichlorid zwischen 160 bis 180° unter einer Atmosphäre Druck auf etwas mehr als 3% und kam daher zu dem Schlusse, dass die Abweichungen der Drucke von den berechneten Werthen in derselben Richtung liegen und ungefähr von dem Betrage sind, wie man erwarten muss. Er machte ferner darauf aufmerksam, dass die von Wurtz beobachtete Übereinstimmung zwischen den gefundenen Dampfdichten des Phosphorpentachlorids und den für unzersetztes Pentachlorid berechneten nach den Versuchen von Troost und Hautefeuille darauf beruht, dass die zu geringe Dichte des Phosphorpentachlorids durch die zu grosse des Trichlorids mehr oder weniger ausgeglichen wird, sagte

aber doch schliesslich, dass das Ergebniss der Versuche von Wurtz, die Dissociation des Pentachlorids könne (wenigstens annähernd) durch Mischung mit viel Trichlorid verhütet werden, nicht entkräftet sei.

Es fragt sich nun, ob die Schlussfolgerung von Wurtz und Gibbs, das Phosphorpentachlorid sei (nach Gibbs wenigstens annähernd) unzersetzt geblieben, vereinbar ist mit der im Vorigen gegebenen Gleichung 4), welche den endlichen Grenzwerth angibt, dem sich der Dissociationsgrad bei steigendem Überschusse von Phosphortrichlorid unter constantem Drucke nähert. Dies ist umsomehr zu prüfen, als Wurtz keineswegs sehr grosse Überschüsse anwendete.

Die Antwort ergibt sich aus der Berechnung der zu erwartenden Dissociationen auf Grund der Formel 2*b*). Die hiezu nöthigen Dissociationsgrade (α) bei Abwesenheit eines Überschusses von Trichlorid lassen sich aus der durch die Beobachtungen bestätigten, hier unter 5) angeführten Gibbs'schen Formel ableiten, indem man $D = \frac{7 \cdot 2}{1+\alpha}$ einführt. Man erhält so

$$\log \frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} = \frac{5441}{t_c+273} + \log p - 13 \cdot 751.$$

Als Druck ist nicht der von Wurtz abgelesene Barometerstand einzusetzen, sondern es ist der Partialdruck der zurückgebliebenen Luftreste unter den Bedingungen beim Zuschmelzen des Ballons abzuziehen. Diese corrigirten Drucke wurden bereits von Gibbs berechnet; ich habe sie daher seiner Tabelle entnommen.

(Durch Extrapolation aus den von Cahours bei 182°, 190° und 200° unter Atmosphärendruck beobachteten Dampfdichten würde man höhere Dissociationswerthe erhalten. Indess sind die Dampfdichten bei 182° und 190° entsprechend den Ausführungen von Gibbs[1] als fehlerhaft zu betrachten.)

Die Molekülzahlen μ und μ_1 habe ich direct aus den Wurtz'schen Analysen berechnet, während Gibbs P_2 und P_3 aus den Angaben über Dampfdichte und Partialdruck des

[1] L. c. S. 382.

Phosphorpentachlorids ableitete. Bei jenen sieben Versuchen, bei welchen Wurtz nicht bloss das Chlor, sondern auch den Phosphor bestimmte, habe ich diese Angaben benützt. Bei den fünf anderen Versuchen mussten neben den Chlorbestimmungen die Gewichte des Balloninhaltes benutzt werden. Da Angaben über Luftfeuchtigkeit und Barometerstand beim Wägen nicht vorliegen, wurde das (über ein Drittel des scheinbaren Gewichtes ausmachende) Gewicht der verdrängten Luft unter der Annahme trockener Luft und mit dem angegebenen, jedenfalls auf die Zeit des Zuschmelzens bezüglichen Barometerstand berechnet. Wo Phosphorbestimmungen vorliegen, unterscheiden sich zwar die nach beiden Arten berechneten Gesammtgewichte nur um Milligramme, wie auch Wurtz hervorhebt. Die μ jedoch werden naturgemäss stärker beeinflusst.

Aus den berechneten Dissociationsgraden wurden die nach der Theorie zu erwartenden Dampfdichten berechnet. Zum Vergleich sind auch die α_∞ beigesetzt.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es bedeuten:

Nr. die Versuchsnummer von Wurtz; jene Versuche, bei denen auch Phosphorbestimmungen gemacht wurden, sind durch einen Stern gekennzeichnet;

t die Versuchstemperatur in Celsiusgraden;

p den Druck des aus PCl_5, PCl_3 und Cl_2 bestehenden Systems bei der Dampfdichtebestimmung nach Gibbs (Barometerstand weniger Druck des Luftrestes);

α den Dissociationsgrad des reinen PCl_5 beim Druck p und der Temperatur t;

α_∞ den Dissociationsgrad des mit einem sehr grossen Überschusse von PCl_3 gemischten PCl_5 unter denselben Umständen;

$\frac{\mu_1}{\mu}$ das Verhältniss der zum Aufbau des Systems nöthigen Molekülzahlen von PCl_3 und PCl_5;

α_1 den berechneten Dissociationsgrad;

D_1 die berechnete Dampfdichte;

D die von Wurtz gefundene Dampfdichte;

Δ die Differenz zwischen gefundener und berechneter Dampfdichte.

Nr.	t	p	α	α_∞	$\frac{\mu_1}{\mu}$	α_1	D_1	D	Δ
I	165·4	760·0	0·167	0·028	2·876	0·037	7·0	7·25	0·25
II	164·9	758·5	0·165	0·027	1·200	0·048	6·9	7·38	0·5
III *	174·28	742·7	0·221	0·049	2·5431	0·0666	6·8	7·74	0·9
IV *	175·26	756·3	0 227	0·051	1·5881	0·0798	6·7	7·06	0·4
V *	175·26	743·3	0·229	0·052	1·0712	0·0932	6·6	7·03	0·4
VI	170·34	751·2	0·196	0·038	2·853	0·0510	6·9	8·30	1·4
VII	176·24	751·0	0·234	0·055	0·860	0·105	6·5	6·88	0·4
VIII *	169·35	724·1	0·194	0·038	0·7113	0·0811	6·7	7·16	0·5
IX *	160·47	753·5	0·143	0·021	2·0124	0·0304	7·0	7·44	0·4
X *	165·4	748·4	0·169	0·028	0·9552	0·0550	6·8	6·80	0
XI	175·75	760·0	0·229	0·053	1·396	0·090	6·6	7·00	0·4
XII *	173·29	756·1	0·214	0·046	0·8615	0·0894	6·6	6·68	0·1

Es ergibt sich, dass die von Wurtz erhaltenen Dampfdichten (wenn man von dem stark abweichenden Versuch Nr. VI absieht) durchschnittlich um 0·4 Einheiten höher sind als die berechneten.

Dieser Unterschied kann jedenfalls durch die Abweichungen von den idealen Gasgesetzen erklärt werden, da hiefür Abweichungen von wenigen Procenten ausreichen. Dass diese Erklärung zulässig ist, geht aus den Versuchen von Troost und Hautefeuille[1] über die Dampfdichte des mit Chlorkohlenstoff vermischten Chlorsiliciums hervor. Für eine genauere Schätzung der Beeinflussung der Wurtz'schen Ergebnisse durch die Abweichungen von den Gasgesetzen liegen keine ausreichenden Grundlagen vor. Es sind nämlich nicht bloss die Abweichungen beim reinen Phosphortrichloriddampf zu berücksichtigen, die von Gibbs wohl zu hoch veranschlagt worden sind, da der Partialdruck des Phosphortrichlorids bei den Versuchen im Mittel etwa 400 *mm* betrug. Nimmt man mit Gibbs bei Atmosphärendruck 3% Abweichung an, so hat man bei 400 *mm* etwa 1·6%, entsprechend 7 *mm* Druckverminderung.

[1] Jahresber. für Chemie, 1876, S. 28.

Es kommen aber noch die Abweichungen beim Phosphorpentachloriddampf selbst in Betracht und insbesondere die durch die Arbeiten von Andrews, F. Braun[1] und Margules[2] beleuchtete Thatsache, dass die Abweichungen in Gasgemischen, deren beide Bestandtheile Abweichungen im selben Sinne zeigen wie Luft, grösser sind als die Summen der Abweichungen der einzelnen Gase.

Übrigens ist auch der Einfluss der Versuchsfehler auf die Dampfdichte des Phosphorpentachlorids sehr bedeutend. Bei Versuch III z. B. macht ein Analysenfehler von 0·3% des erhaltenen Chlorsilbers die Dampfdichte um 0·3 Einheiten fehlerhaft, ein Fehler von 0·5% im Gesammtgewicht von PCl_5 und PCl_3 ebenfalls um 0·3. Es sind auch diesbezüglich constante Fehler (z. B. eine kleine Ungenauigkeit des Titers der Silberlösung) nicht ausgeschlossen.

Die unwahrscheinliche Annahme, dass bei den Dampfdichtebestimmungen das Gleichgewicht nicht erreicht worden sei, oder mit anderen Worten, dass die Dissociation des Phosphorpentachlorids bei 160—180° mit messbarer Geschwindigkeit vor sich geht, braucht bei dieser Sachlage nicht herangezogen zu werden.

In der Ableitung der Formeln 1) bis 4) stecken die idealen Gasgesetze nur insofern, als sie eine Voraussetzung für die strenge Giltigkeit des Massenwirkungsgesetzes sind. Da aber dieses Gesetz auch bei Nichterfüllung der Gasgesetze erfahrungsgemäss recht annähernd richtig ist, ist anzunehmen, dass die berechneten Dissociationswerthe α_1 sich von den thatsächlich vorhandenen nicht weit entfernen, dass also Wurtz keinen undissociirten Phosphorpentachloriddampf in Händen hatte, sondern 3—10% desselben dissociirt waren. Die jetzt ohnehin der Geschichte angehörige Bedeutung seiner Versuche für die Frage der abnormen Dampfdichten wird dadurch nicht erheblich geschmälert.

---

[1] Wied. Ann., *34*, 943 (1888).

[2] Diese Sitzungsber., Abth. II.a, *97* (Nov. 1888) und *98* (Juni 1889).

Über die Dissociation des Chlorwasserstoff-methyläthers

von

Dr. **Rud. Wegscheider.**

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1899.)

Angesichts der geringen Anzahl von Gasdissociationen, welche bisher zur Prüfung der Gesetze des chemischen Gleichgewichtes herangezogen worden sind, verdienen die Versuche von Friedel[1] über die Dissociation des Chlorwasserstoffmethyläthers eine eingehendere Würdigung, als ihnen bisher zu Theil geworden ist.[2]

Der Chlorwasserstoffmethyläther wird bekanntlich als eine bei ungefähr —2° siedende Flüssigkeit erhalten, deren Chlorgehalt schwankend und immer kleiner als der der Formel $(CH_3)_2O.HCl$ entsprechende Werth ist. Das flüssige Präparat kann daher als $(CH_3)_2O.HCl$ mit einem darin gelösten Überschuss von Methyläther betrachtet werden.

Friedel hat Versuche nach drei Methoden ausgeführt:

A. Aus einer gemessenen Menge Dampf von bekanntem Chlorgehalt wurde der Chlorwasserstoff durch festes Kali entfernt und das Volumen des rückständigen Gases bestimmt.

B. Es wurde die Dampfdichte nach der Hofmann'schen Methode bestimmt. Die verwendete analysirte Substanz wurde

---

[1] Bull. soc. chim. de Paris, *24*, 160 und 241 [1875]; eine kurze Mittheilung ohne Angabe der Versuchszahlen auch C. R. *81*, 152 [1875].

[2] Vergl. Ostwald, Lehrb. der allg. Chem., 2. Aufl., III, 489; Nernst, Theor. Chem., 2. Aufl., 413 und 603. Am meisten sind gerade jene Versuche Friedel's beachtet worden, welche vermuthlich mit den grössten Fehlern behaftet sind.

in flüssigem Zustand gewogen. Die Messröhre wurde viermal mit gewogenen Substanzmengen beschickt und bei drei Füllungen die Dampfdichte wiederholt (unter Abänderung von Druck und Temperatur) bestimmt.

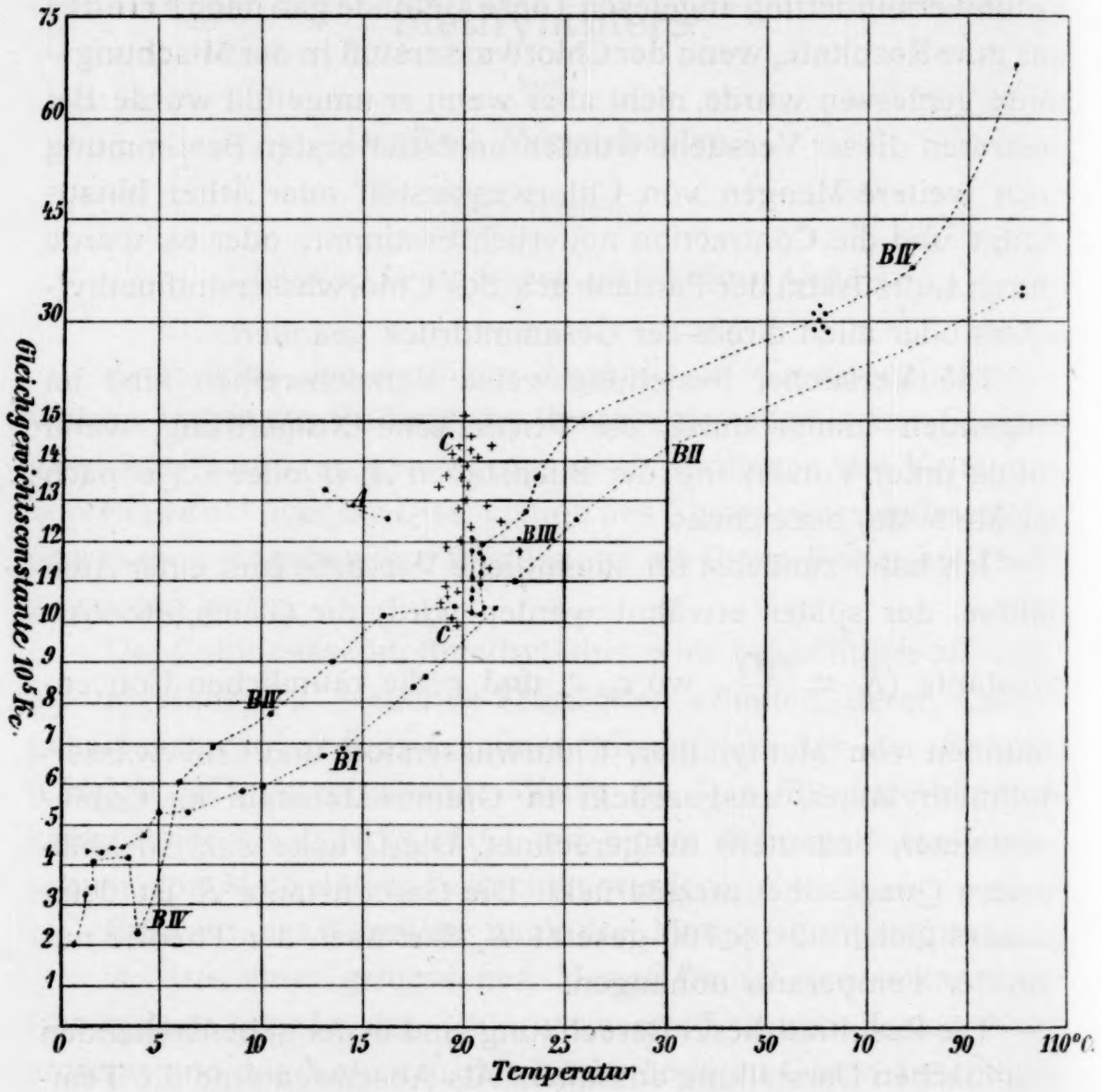
C. Gemessene Volumina von Methyläthergas und Chlorwasserstoffgas wurden gemischt und die dabei eintretende Volumverminderung abgelesen. Diese Methode gab nach Friedel nur gute Resultate, wenn der Chlorwasserstoff in der Mischungsröhre gemessen wurde, nicht aber wenn er umgefüllt wurde. Bei mehreren dieser Versuche wurden nach der ersten Bestimmung noch weitere Mengen von Chlorwasserstoff oder Äther hinzugefügt und die Contraction neuerlich bestimmt; oder es wurde (durch Luftzusatz) der Partialdruck des Chlorwasserstoffmethyläthers oder auch direct der Gesammtdruck geändert.

Die Versuche, beziehungsweise Versuchsreihen sind im Folgenden immer durch die Friedel'sche Numerirung, wenn nöthig unter Vorsetzung der Buchstaben *A*, *B* oder *C* (je nach der Methode) bezeichnet.

Ich habe zunächst für sämmtliche Versuche (mit einer Ausnahme, der später erwähnt werden wird) die Gleichgewichtsconstante ($K_c = \frac{c_1 c_2}{c}$, wo c_1, c_2 und c die räumlichen Concentrationen von Methyläther, Chlorwasserstoff und Chlorwasserstoffmethyläther, ausgedrückt in Gramm-Molekeln im Cubikcentimeter, bedeuten) ausgerechnet. Die Drucke sind in Millimetern Quecksilber ausgedrückt. Die Gasconstante R ist demgemäss gleich $82{\cdot}1 \times 760$ gesetzt. K_c darf nach der Theorie nur von der Temperatur abhängen.

Die Resultate dieser Berechnung sind in der nebenstehenden graphischen Darstellung enthalten. Als Abscissen sind die Temperaturen in Celsiusgraden, als Ordinaten die mit 10^5 multiplicirten Gleichgewichtsconstanten aufgetragen. Für die Temperaturen über 30° und die Werthe von $10^5 K_c$ über 15 ist aus Raumrücksichten ein kleinerer Maassstab gewählt als für die niederen Werthe. Die Punkte, welche Versuchen nach der Methode *A* entsprechen, sind durch die punktirte Linie verbunden, welche durch Beisetzung des Buchstaben *A* gekennzeichnet ist; das gleiche geschah bezüglich der vier Versuchs-

reihen, die nach der Methode *B* ausgeführt sind. Die Versuchsreihen *B* I und *B* II schliessen sich unmittelbar aneinander an; sie sind mit demselben Präparat ausgeführt. Bei *B* III liegt nur eine Beobachtung vor. Die Punkte der Versuchsreihe *B* IV liegen, mit Ausnahme der Beobachtungen bei sehr tiefen Tempe-



raturen, durchwegs über den Punkten der Reihen *B* I und *B* II; einen auffälligen Unterschied zeigen die Beobachtungen bei 100°. Die Beobachtungen nach der Methode *C* sind in der Figur durch Kreuze bezeichnet; sie liegen theils in der Nähe der Punkte *B* IV, theils erheblich darüber.

Die Figur lehrt, dass die einzelnen Beobachtungsreihen durch constante Fehler beeinflusst sind. Für die Berechnung

der Abhängigkeit der Gleichgewichtsconstante von der Temperatur habe ich mich daher darauf beschränkt, diejenigen Werthe der Reihe *B* IV zu benützen, welche bei Temperaturen zwischen 20—21°, sowie zwischen 59 und 62° erhalten wurden. Hiefür sprachen zwei Gründe.

Erstens liegen die Werthe der Reihe *B* IV zwischen den Werthen der Versuchsreihen *B* I und *C*, und haben daher insolange die grösste Wahrscheinlichkeit, als nicht die constanten Fehler der einzelnen Beobachtungsreihen näher untersucht sind.

Zweitens ist die Reihe *B* IV die einzige, welche für zwei annähernd constante und genügend weit auseinanderliegende Temperaturen eine grössere Anzahl Beobachtungen enthält und daher ermöglicht, die zufälligen Fehler für zwei Temperaturen durch Benützung von Mittelwerthen zu vermindern.

Die benützten Werthe sind:

Versuchsnummer	IV, 4	IV, 5	IV, 6	IV, 7	IV, 8	IV, 9	IV, 23
Temperatur	20·3	20·3	20·3	20·3	20·5	20·85	20·3
$10^5 K_c$	11·71	11·03	10·61	10·23	10·20	10·29	12·01

Versuchsnummer	IV, 24	IV, 25	IV, 26	IV, 27	IV, 28	IV, 29.
Temperatur	20·75	20·8	20·8	20·8	20·8	20·3° C.
$10^5 K_c$	11·73	11·89	11·59	11·24	10·92	10·59

Versuchsnummer	IV, 32	IV, 33	IV, 34	IV, 35	IV, 36	IV, 37
Temperatur	61	62	61	60	60·5	59° C.
$10^5 K_c$	29·26	28·97	31·41	32·45	30·19	31·18.

Hieraus wurden die Mittelwerthe $10^5 K_c = 11{\cdot}08$ bei $t = 20{\cdot}55°$ und $10^5 K_c = 30{\cdot}58$ bei $t = 60{\cdot}6°$ gebildet. (Ein weiterer hieher gehöriger Versuch, Nr. IV, 38, $t = 59°$, $10^5 K_c = 29{\cdot}09$, wurde aus Versehen nicht benützt; er würde das Resultat nicht erheblich ändern.)

Aus den erwähnten Mittelwerthen ergab sich die Formel

$$\log 10^5 K_c = -\frac{1078{\cdot}061}{T} + 4{\cdot}71704, \qquad \ldots 1)$$

in welcher T die absolute Temperatur bedeutet. Mit Hilfe dieser Formel wurden die Abweichungen zwischen Theorie und Beobachtung bei den Friedel'schen Versuchen berechnet.

Die bekannte Bedeutung des Coëfficienten von $\frac{1}{T}$ in obiger Formel führt unter der Voraussetzung, dass die Wärmetönung der Dissociation zwischen 20 und 60° als constant betrachtet werden darf, zu der bei constantem Volum giltigen thermochemischen Gleichung

$$(CH_3)_2O.HCl = (CH_3)_2O + HCl - 5000 \text{ cal.}$$

Nernst[1] gibt —8600 cal. an; aus welchen Zahlen dieser Werth abgeleitet wurde, ist nicht angegeben.

Im Folgenden gebe ich die Resultate der Berechnung der einzelnen Versuche.

Versuche nach der Methode *A*.[2]

Gegeben sind der Procentgehalt des Systems an Chlor *(p)*, sein Volum V in Cubikcentimetern bei der Temperatur t in Celsiusgraden und dem Druck P in Millimetern Quecksilber, endlich das nach der Behandlung mit Kali übrig bleibende Volum v in Cubikcentimetern (bei demselben t und P).

v ist das Volum des in dem System enthaltenen Methyläthers, da das Kali den Chlorwasserstoff vollständig absorbirt.

Es seien in dem System vor der Behandlung mit Kali a Gramm-Molekel unverbundener Äther, b Gramm-Molekel unverbundener Chlorwasserstoff und c Gramm-Molekel der Verbindung enthalten. Dann ist

$$K_c = \frac{ab}{Vc}$$

$$p = \frac{3545(b+c)}{46{\cdot}05\,a + 36{\cdot}46\,b + 82{\cdot}51\,c}$$

$$V = \frac{RT}{P}(a+b+c)$$

$$v = \frac{RT}{P}(a+c).$$

---

[1] Theor. Chem., 2. Aufl., S. 603.

[2] Bull. soc. chim., *24*, 164—165.

Aus diesen vier Gleichungen mit den vier Unbekannten K_c, a, b und c findet man

$$K_c = \frac{P(V-v)[(3545-36\cdot46\,p)V-46\cdot05\,pv]}{RTV[(3545+9\cdot59\,p)v-(3545-36\cdot46\,p)V]}. \quad \ldots 2)$$

Denkt man sich das System aufgebaut aus μ Gramm-Molekeln Chlorwasserstoffmethyläther und μ_1 Gramm-Molekeln des einen überschüssigen Dissociationsproductes (in diesem Falle Methyläther), so ist

$$\frac{\mu_1}{\mu} = \frac{a-b}{b+c}.$$

Der Vergleich zwischen Beobachtung und Rechnung wurde in der Weise vorgenommen, dass Gleichung 2) nach v aufgelöst und letzteres aus dem aus Gleichung 1) folgenden Werthe von K_c und den übrigen Versuchsdaten abgeleitet wurde.

Die (ebenso wie die folgenden nach steigenden Temperaturen geordnete) Tabelle enthält die Friedel'sche Versuchsnummer, t, P, p, V, das gefundene v ($v_{gef.}$), den aus den Beobachtungen abgeleiteten Werth von $10^5 K_c$ ($K_{gef.}$), den aus der Gleichung 1) folgenden Werth ($K_{ber.}$), die Differenz $K_{gef.}-K_{ber.}$ (Δ_1), den aus $K_{ber.}$ abgeleiteten Werth von v ($v_{ber.}$), endlich die Differenz $v_{gef.}-v_{ber.}$ in Cubikcentimetern (Δ_2).

$$\frac{\mu_1}{\mu} = 0\cdot2565.$$

Nr.	t	P	p	V	$v_{gef.}$	$K_{gef.}$	$K_{ber.}$	Δ_1	$v_{ber.}$	Δ_2
II.	13°	753·0	37·58	23·15	13·768	13·24	8·86	4·38	14·11	—0·34
I.	16°	746	37·58	19·3	11·5	12·60	9·70	2·90	11·69	—0·19

Trotz der erheblichen Abweichung der gefundenen und berechneten Constanten ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung bei Versuch I befriedigend und auch bei Versuch II nicht ganz ausserhalb des Bereiches der möglichen Fehler. Genaue K-Werthe können wegen des kleinen Gesammtvolums und der Empfindlichkeit dieser Constante gegen Beobachtungsfehler nicht erwartet werden.

Versuche nach der Methode *B*.[1]

Der Rechnung liegen zu Grunde der Procentgehalt der angewendeten Substanz an Chlor *(p)*, die von Friedel ausgerechnete Dampfdichte des Systems *(D)*, Temperatur *(t)* und Druck *(P)*.

Wenn μ_1 (welches sich auch hier auf überschüssigen Methyläther bezieht) und μ dieselbe Bedeutung haben wie früher, und α den Dissociationsgrad des Chlorwasserstoffmethyläthers bedeutet, so hat man die Gleichungen

$$K_c = \frac{\alpha(\mu_1 + \mu\alpha)}{V(1-\alpha)}$$

$$PV = RT[\mu_1 + \mu(1+\alpha)]$$

$$D = \frac{36\cdot46\ \mu\alpha + 46\cdot05(\mu_1+\mu\alpha) + 82\cdot51\ \mu(1-\alpha)}{28\cdot88[\mu_1+\mu(1+\alpha)]} =$$

$$= \frac{46\cdot05\frac{\mu_1}{\mu} + 82\cdot51}{28\cdot88\left(\frac{\mu_1}{\mu}+1+\alpha\right)}$$

$$p = \frac{3545\ \mu}{82\cdot51\ \mu + 46\cdot05\ \mu_1}.$$

Aus diesen vier Gleichungen, welche die vier Unbekannten K_c, V, $\frac{\mu_1}{\mu}$ und α enthalten, ergibt sich

$$K_c = \frac{P\left(\frac{A}{D} - \frac{\mu_1}{\mu} - 1\right)\left(\frac{A}{D} - 1\right)}{RT\left(2 + \frac{\mu_1}{\mu} - \frac{A}{D}\right)\frac{A}{D}}, \qquad \ldots 3)$$

wo

$$A = \frac{46\cdot05\frac{\mu_1}{\mu} + 82\cdot51}{28\cdot88} \quad \text{und} \quad \frac{\mu_1}{\mu} = \frac{3545 - 82\cdot51\,p}{46\cdot05\,p}.$$

---

[1] Bull. soc. chim., *24*, 165–169.

Durch Einsetzung der aus Gleichung 1) berechneten Werthe von K_c in die aus Gleichung 3) folgende Formel für D wurden die berechneten Dampfdichtenwerthe erhalten.

Die Tabellen enthalten die Friedel'schen Versuchsnummern, t, P, die von Friedel ermittelten Dampfdichten ($D_{gef.}$), die hieraus abgeleiteten Werthe von $10^5 K_c$ ($K_{gef.}$), die aus Gleichung 1) berechneten Werthe dieser Grösse ($K_{ber.}$), die Differenzen $K_{gef.}-K_{ber.}$ (Δ_1), die aus $K_{ber.}$ folgenden Dampfdichten ($D_{ber.}$), endlich die Differenzen $D_{gef.}-D_{ber.}$ (Δ_2).

Versuche I.

$$p = 37{\cdot}58, \frac{\mu_1}{\mu} = 0{\cdot}25653, A = 3{\cdot}266.$$

Nr.	t	P	$D_{gef.}$	$K_{gef.}$	$K_{ber.}$	Δ^1	$D_{ber.}$	Δ^2
5	2	521	1·637	4·28	6·26	−1·98	1·59	0·05
4	2·3	521·5	1·634	4·38	6·33	−1·95	1·59	0·04
6	3	522	1·632	4·43	6·47	−2·04	1·58	0·05
7	4	525	1·623	4·73	6·685	−1·96	1·58	0·04
3	5	529	1·609	5·29	6·91	−1·62	1·58	0·03
8	6·1	530	1 609	5·27	7·15	−1 88	1·57	0·04
9	9	535	1·597	5·79	7·84	−2·05	1·57	0·03
10	10	536·5	1·596	5·84	8·08	−2·24	1·56	0·04
11	13	543	1·581	6·63	8·86	−2·23	1·55	0·03
12	14	545	1·577	6·89	9·14	−2·25	1·55	0·03
2	17·2	553	1·557	8·46	10·05	−1·59	1·54	0·02
13	18	553·2	1·554	8·74	10·29	−1·55	1·54	0·01
1	21·5	560·5	1·539	10·42	11·39	−0·97	1·53	0·01

Da der Gleichung 1) die durchwegs höhere Werthe für K_c liefernde Versuchsreihe B IV zu Grunde liegt, sind die

Differenzen Δ_1 naturgemäss alle negativ. Die Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Dampfdichten sind bei Temperaturen über 15° genügend gering; in tieferen Temperaturen übersteigen sie dagegen erheblich die Versuchsfehler. Zu ihrer Erklärung sind jedoch Fehlerquellen wie die voraussichtlichen Abweichungen von den idealen Gasgesetzen und die Adsorption an den Gefässwänden ausreichend.

Versuche II.

$$p = 37 \cdot 58, \frac{\mu_1}{\mu} = 0 \cdot 25653, \; A = 3 \cdot 266.$$

Nr.	t	P	$D_{gef.}$	$K_{gef.}$	$K_{ber.}$	Δ^1	$D_{ber.}$	Δ^2
1	22·5	553·7	1·533	11·05	11·72	− 0·67	1·528	0·005
2	25·5	757·1	1·547	12·57	12·75	− 0·18	1·546	0·001
3	99·9	757·0	1·479	34·93	66·99	−32·06	1·465	0·014
4	99·9	828·5	1·481	35·85	66·99	−31·14	1·465	0·016

Die Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werthen ist bei Zimmertemperatur sehr befriedigend. Bei 99·9° sind die Abweichungen der Dampfdichten trotz der grossen Differenz bei den K-Werthen nicht allzu erheblich.

Versuch III.

$$p = 39 \cdot 03, \frac{\mu_1}{\mu} = 0 \cdot 1802, \; A = 3 \cdot 145.$$

Nr.	t	P	$D_{gef.}$	$K_{gef.}$	$K_{ber.}$	Δ_1	$D_{ber.}$	Δ_2
1	22·7	754·5	1·547	12·03	11·78	0·25	1·549	−0·002

Übereinstimmung sehr befriedigend.

Versuche IV.

$$p = 38 \cdot 87, \frac{\mu_1}{\mu} = 0 \cdot 1882, \; A = 3 \cdot 157.$$

Der Versuch Nr. 15 ($t = 1°$, $P = 850 \cdot 5$, $D = 1 \cdot 852$) wurde nicht berechnet, da Friedel bei ihm die Condensation von etwas Flüssigkeit bemerkte.

Nr.	t	P	$D_{gef.}$	$K_{gef.}$	$K_{ber.}$	Δ_1	$D_{ber.}$	Δ_2
14	0·87	846·1	1·867	2·05	6·04	−3·99	1·631	0·236
16	1·25	750·29	1·690	4·33	6·11	−1·78	1·635	0·055
12	1·25	819·6	1·759	3·27	6·11	−2·84	1·648	0·111
11	1·37	824·7	1·749	3·46	6·14	−2·68	1·648	0·101
10	1·5	750·3	1·698	4·14	6·16	−2·02	1·634	0·064
17	3·12	750·29	1·697	4·13	6·50	−2·37	1·625	0·072
13	3·75	859·9	1·839	2·33	6·63	−4·30	1·642	0·197
18	6	750·09	1·633	6·08	7·13	−1·05	1·611	0·022
19	7·5	750·09	1 615	6·88	7·48	−0·60	1·604	0·011
20	10·2	750·1	1·599	7·71	8·14	−0·43	1·592	0·007
21	13·5	750·09	1·579	9·02	9·00	+0·02	1·579	0·000
22	16	750·09	1·565	10·18	9·70	+0·48	1·570	−0·005
30	19·5	955·6	1·589	10·44	10·75	−0·31	1·584	0·005
23	20·3	749·99	1·548	12·01	11·00	+1·01	1·556	−0·008
4	20·3	790·9	1·555	11·71	11·00	+0·71	1·561	−0·006
5	20·3	844·6	1·5675	11·03	11·00	+0·03	1·568	0·000
6	20·3	927·7	1·582	10·61	11·00	−0·39	1·578	0·004
29	20·3	953·6	1·585	10·59	11·00	−0·41	1·581	0·004
7	20·3	1042·5	1·6005	10·23	11·00	−0·77	1·591	0·009
8	20·5	1114·8	1·6092	10·20	11·07	−0·87	1·599	0·010
24	20·75	751·6	1·550	11·73	11·15	+0 58	1·554	−0·004
25	20·8	664·5	1·538	11·89	11·16	+0·73	1·543	−0·005
26	20·8	792·97	1·556	11·59	11·16	+0·43	1·560	−0·004
27	20·8	874·3	1·569	11·24	11·16	+0·08	1·570	−0·001
28	20·8	956·2	1·582	10·92	11·16	−0·24	1·579	0·003
9	20·85	1115·9	1 608	10·29	11·18	−0·89	1·598	0·010
3	23	748·7	1·541	12·79	11·88	+0·91	1·547	−0·006
1	23·5	670	1.527	13·63	12·05	+1·58	1·537	−0·010
37	59	1069·4	1·4975	31·18	29·50	+1·68	1·500	−0·003
38	59	1147·2	1·505	29·09	29·50	−0·41	1·504	0·001
35	60	926·2	1·489	32·45	30·18	+2·27	1·492	−0·003
36	60·5	927	1·492	30·19	30·52	−0·33	1·491	0·001
32	61	865·2	1·4904	29·26	30·865	−1·60	1·488	0·002
34	61	928·6	1·4905	31·41	30·865	+0·55	1·491	0

Nr.	t	P	$D_{gef.}$	$K_{gef.}$	$K_{ber.}$	Δ^1	$D_{ber.}$	Δ^2
33	62	866	1·4908	28·97	31·55	−2·58	1·487	0·004
31	78·5	908·8	1·480	37·68	44·67	−6·99	1·475	0·005
2	99·7	975·9	1·464	68·11	66·75	+1·36	1·465	−0·001

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist bei Temperaturen über 10° recht befriedigend. Besonders ist die Übereinstimmung bei den Temperaturen 78·5° und 99·7° hervorzuheben; es wird dadurch wahrscheinlich, dass die bei 99·9° ausgeführten Versuche II, 3 und II, 4, welche mit IV, 2 nicht gut stimmen, mit einem Fehler behaftet sind.

Was die Versuche bei niedrigeren Temperaturen betrifft, so zeigen die Versuche Nr. 11, 12, 13 und 14 starke Abweichungen. Sie geben Dampfdichten zwischen 1·75 und 1·87 bei Temperaturen unter 4° und Drucken von 820 *mm* aufwärts. Wahrscheinlich ist bei ihnen geradeso wie bei Versuch 15 ($D = 1·85$) in geringem Maasse Verflüssigung eingetreten, aber von Friedel nicht bemerkt worden.

Die anderen Versuche bei niedrigen Temperaturen geben Dampfdichten unter 1·70; die Abweichungen von den berechneten Werthen überschreiten nicht 0·072 und können wohl auf die Abweichungen von den Gasgesetzen, sowie auf Adsorption an den Gefässwänden zurückgeführt werden.

Wollte man den Abweichungen bei niedrigen Temperaturen Rechnung tragen, so könnte man eine dreiconstantige Formel $\log 10^5 K_c = \frac{A}{T} + B \log T + C$ wählen. Man würde dann für die Dissociation ein Maximum unter 100° bekommen, was zwar nicht unmöglich, aber unwahrscheinlich ist. Für 100° müssten dann die Werthe der Versuche *B* II, 3 und 4 als richtig angenommen werden.

Auffallend ist, dass bei den Temperaturen 20·3 und 20·8° die Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Dampfdichten algebraisch genommen um so grösser sind, je höher der Druck ist. Diese Erscheinung ist vielleicht ebenfalls auf die Abweichungen vom vollkommenen Gaszustand, sowie

auf die Adsorption der Gefässwände zurückzuführen. Daraus wäre dann zu schliessen, dass die wahren K-Werthe bei Zimmertemperatur und darunter etwas höher liegen als die aus Gleichung 1) folgenden. Die Versuche zwischen 59 und 62° zeigen keinen derartigen Gang der K-Werthe mit dem Druck, entsprechend dem Umstand, dass höhere Temperatur die erwähnten Störungen vermindert.

Es wäre daher vielleicht richtiger, nicht den Mittelwerth der bei 20—21° gefundenen Werthe von K_c der Formel für die Abhängigkeit der Gleichgewichtsconstante von der Temperatur zu Grunde zu legen, sondern den höchsten der gefundenen Werthe:

Aus Versuch IV, 23 ($t = 20{\cdot}3$, $10^5 K_c = 12{\cdot}01$) und aus dem Mittel der Versuche IV, 32—38 ($t = 60{\cdot}36$, $10^5 K_c = 30{\cdot}36$) würde man erhalten:

$$\log 10^5 K_c = -\frac{982{\cdot}855}{T} + 4{\cdot}430565. \qquad \ldots 5)$$

Daraus würde sich die Dissociationswärme zu 4500 cal. ergeben. Als Beispiel für den Einfluss der Änderung der Formel auf die K-Werthe diene folgende Zusammenstellung:

t	2	10	20	62	78·5	99·7° C.
$10^5 K_c$ nach Gleichung 1) ...	6·26	8·08	10·91	31·55	44 67	66·75
$10^5 K_c$ nach Gleichung 5) ...	7·19	9·07	11·92	31·39	43·09	62·15

Der Unterschied zwischen den Versuchsreihen I und IV bei gleicher Temperatur kann nicht auf dieselben Ursachen zurückgeführt werden. Denn da in I durchwegs niedrigere Drucke angewendet wurden als in IV, wäre zu erwarten, dass I die höheren K-Werthe gibt, während das umgekehrte der Fall ist. Kleine Fehler bei der Chlorbestimmung können den Unterschied zwischen den Reihen I und IV ebenfalls nicht erklären. Vermuthlich ist die Reihe I mit einem kleinen Fehler behaftet, der auf einen Verlust bei der Einführung der gewogenen Substanz in die Messröhre zurückzuführen ist; denn diese Operation ist nach Friedel[1] mit sehr bedeutenden Schwierigkeiten verbunden.

[1] L. c. S. 165.

Versuche nach der Methode *C*.[1]

Der Rechnung wurden folgende von Friedel angegebene Zahlen zu Grunde gelegt:

1. Der Überschuss E des einen der beiden Bestandtheile (Chlorwasserstoff oder Methyläther) gegen die nach der Formel $(CH_3)_2O.HCl$ erforderliche Menge, ausgedrückt in Procenten des Gesammtvolums der ungemischten Gase;

2. die Volumverminderung C bei der Mischung, ausgedrückt in Procenten des doppelten Volums des nicht im Überschuss befindlichen Gases;

3. Temperatur t und Druck P der Mischung.

Wenn μ, μ_1 und α wieder die frühere Bedeutung haben, so ist

$$K_c = \frac{P\alpha\left(\frac{\mu_1}{\mu} + \alpha\right)}{RT(1-\alpha)\left(\frac{\mu_1}{\mu} + 1 + \alpha\right)}$$

$$\frac{E}{100} = \frac{\mu_1}{2\mu + \mu_1}$$

$$\frac{C}{100} = \frac{\mu(1-\alpha)}{2\mu}.$$

Diese drei Gleichungen mit den drei Unbekannten K_c, $\frac{\mu_1}{\mu}$ und α geben

$$K_c = \frac{P(50-C)\left(\frac{E}{1-0{\cdot}01E} + 50 - C\right)}{RTC\left(\frac{E}{1-0{\cdot}01E} + 100 - C\right)} \quad \ldots 6)$$

und

$$\frac{\mu_1}{\mu} = \frac{2E}{100-E}.$$

Die berechneten Werthe der Volumverminderung C wurden durch Auflösung der Gleichung 6) nach C und Einsetzung der aus Gleichung 1) folgenden Werthe für K_c erhalten.

---

[1] Bull. soc. chim., *24*, 243–247.

Da die Temperatur bei diesen Versuchen wenig wechselte, gebe ich sie in der Friedel'schen Reihenfolge. Zu einer Versuchsnummer gehören häufig mehrere Beobachtungen, indem Friedel zu dem vorhandenen Gemisch neuerdings Chlorwasserstoff, Methyläther oder auch Luft hinzufügte, oder bloss den Druck änderte und nunmehr wieder die Contraction bestimmte.

Die Tabelle enthält die Friedel'schen Versuchsnummern, t, P, die Angabe des überschüssigen Bestandtheils U (Ae oder HCl), E, C, $\frac{\mu_1}{\mu}$, die daraus abgeleiteten Werthe von $10^5 K_c$ ($K_{gef.}$), die aus Gleichung 1) berechneten Werthe derselben Constante ($K_{ber.}$), die Differenz $K_{gef.}-K_{ber.}$ (Δ_1), die aus $K_{ber.}$ folgende Volumverminderung ($C_{ber.}$), schliesslich die Differenz $C_{ber.}-C_{gef.}$ (Δ_2).

Nr.	t	P	U	E	C	$\frac{\mu_1}{\mu}$	$K_{gef.}$	$K_{ber.}$	Δ_1	$C_{ber.}$	Δ_2
1	18·6	759	Ae	2·1	6·47	0·0429	13·40	10·47	2·93	7·9	1·4
2	21·6	759	HCl	3·5	6·85	0·0726	12·57	11·42	1·15	7·4	0·5
3	22·6	753·65	HCl	9·65	7·5	0·2136	11·94	11·75	0·19	7·6	0·1
4	21	763·5	HCl	6	7·12	0·1276	12·45	11·225	1·22	7·7	0 6
5	21	761·8	HCl	61·4	11·2	3·1814	11·49	11 225	0·26	11·4	0 2
5	20	762	HCl	34·5	10·0	1·0535	10·84	10·91	−0·07	10·0	0
5	18·8	760·9	HCl	14·5	8·85	0·3392	10·45	10·54	−0 09	8 8	0
6	19	760	Ae	54·8	11 6	2·4250	10·51	10·60	−0·09	11·5	−0·1
6	19·3	759·7	Ae	43·2	11·1	1·5214	10·17	10·69	−0·52	10 7	−0·4
6	19	759 8	Ae	26·3	9·50	0·7136	10·74	10·60	0·14	9·6	0 1
7	19·3	751·1	Ae	46·9	11·3	1·7664	10·12	10·69	−0·57	10·8	−0·5
8	20·5	758·1	HCl	0·85	6·08	0·1714	14·14	11·07	3·07	7·4	1·3
8	19·5	762	Ae	29·4	9·7	0·8328	10 77	10·75	0·02	9·7	0
9	20·2	762	HCl	1·2	6·1	0·0242	14·22	10·97	3·25	7·5	1·4
9	20·2	762	Ae	0·1	5.9	0·0020	14·60	10·97	3·63	7·4	1·5
9	20·2	434	Ae	0·1	4.2	0·0020	12·39	10·97	1·42	4·7	0·5
10	21·2	763·3	HCl	1·2	6·0	0·0242	14·49	11·29	3·20	7·4	1·4
10	19	406·1	HCl	1·2	3·7	0·0242	13·59	10·60	2·99	4·6	0·9
11	19·8	754·9	HCl	9·5	7·5	0·2100	12·05	10·84	1·21	9·2	1·7

Nr.	t	P	U	E	C	$\frac{\mu_1}{\mu}$	$K_{gef.}$	$K_{ber.}$	Δ_1	$C_{ber.}$	Δ_2
12	19·6	757	HCl	0·6	5·97	0·0120	14·42	10·78	3·64	7·5	1·5
12	19·6	756·8	Ae	32·80	8·62	0·9762	12·81	10·78	2 03	9·9	1·3
12	19·6	608·5	Ae	32·80	6·6	0·9762	14·22	10·78	3·44	8·3	1·7
13	19·6	552·2	Ae	0·54	4·6	0·0108	14·30	10·78	3·52	5·8	1·2
13	20	628·4	Ae	0·54	4·9	0·0108	15·10	10·91	4·19	6·4	1·5
13	20	755·6	Ae	0·54	6·1	0·0108	14·00	10·91	3·09	7·5	1·4
13 bis	19	755·0	Ae	29 0	8·95	0·8168	11 80	10·60	1·20	9·7	0·7
13 bis	20	651·0	Ae	29·0	7·3	0 8168	13·03	10·91	2·12	8·4	1·1
13 bis	19·8	616·8	Ae	29·0	6·7	0·8168	13·69	10 84	2·85	8·1	1·4
13 bis	20	531·5	Ae	29·0	5·99	0·8168	13·45	10 91	2·54	7·1	1·1

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung nicht besonders befriedigend. Betrachtet man Fehler von 0·3 cm^3 in der Volumverminderung als die Grenze der zulässigen Versuchsfehler, so entspricht dies 0·5 Einheiten von C, da das Volum des nicht im Überschusse befindlichen Gases durchschnittlich etwa 30 cm^3 war. Dann sind von den 29 Versuchen 11 in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Ich halte es aber für wahrscheinlich, dass bei der Umfüllung der Gase Fehler vorgekommen sind, welche grössere Abweichungen der Volumverminderungen bedingen. Darauf deutet das bei unverdächtigen Versuchen nach der Methode B nicht vorkommende Schwanken der K-Werthe bei annähernd gleichem Druck und gleicher Temperatur (man vergleiche Nr. 12, erster Versuch, $t = 19·6$, $P = 757$, $10^5 K_c = 14·42$ und Nr. 6, zweiter Versuch, $t = 19·3$, $P = 759·7$, $10^5 K_c = 10·17$, entsprechend 10·26 bei 19·6° C.) und der Umstand, dass gewöhnlich alle oder fast alle Versuche derselben Nummer Fehler von derselben Grössenordnung haben; bei Nr. 5 und 6 stimmen alle Versuche gut, bei 10, 12 und 13 (einschliesslich 13 bis) alle schlecht.

Durch Verwendung der Gleichung 5) würde man durchschnittlich eine etwas bessere Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung erzielen; dagegen würde die Versuchsreihe B I schlechter stimmen.

Im Ganzen kann daher die Dissociation des Chlorwasserstoffmethyläthers durch die Gleichung 1) befriedigend dargestellt werden. Bei niederen Temperaturen (unter 10°) treten jedoch Störungen durch die mehrfach erwähnten Fehlerquellen (Abweichungen von den Gasgesetzen, Adsorption) ein. Von den durch Friedel angewendeten Versuchsmethoden gibt die Dampfdichtebestimmung die besten Resultate; bei den Versuchen durch Mischung von Chlorwasserstoffgas mit Methyläther dürften die Versuchsfehler von erheblicher Grösse sein.

Zum Schlusse seien einige mit Hilfe der Gleichung 1) berechnete Dissociationsgrade des reinen Chlorwasserstoffmethyläthers angegeben.

$t =$	2°	20°	99·9°
$p = 400\ mm$	$\alpha = 0{\cdot}85$	0·91	0·99
$p = 760\ mm$	$\alpha = 0{\cdot}75$	0·85	0·98
$p = 1000\ mm$	$\alpha = 0{\cdot}71$	0·82	0·97

Die Zahlen zeigen, dass der Chlorwasserstoffmethyläther unter Bedingungen, wo die Abweichungen von den Gasgesetzen keine erhebliche Rolle mehr spielen, schon grösstentheils dissociirt ist. Es wird daher nicht leicht sein, an dieser Reaction eine sehr genaue Prüfung der Gesetze des chemischen Gleichgewichtes durchzuführen.

Über die Constitution des Phenolphtaleïns

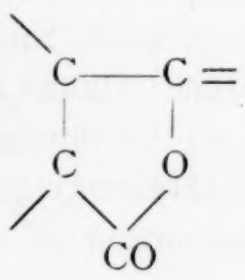
von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(**Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1899.**)

Im Moleküle des Phenolphtaleïns finden sich der Complex der Phtalide



und zwei phenolische Hydroxyle.

In der violetten alkalischen Lösung der Substanz sind diese beiden Hydroxyle noch vorhanden, denn das Phenolphtaleïn bildet nach der Methode von Schotten-Baumann ein alkaliunlösliches Dibenzoylproduct,[1] einen Dimethylester von gleicher Eigenschaft,[2] welcher auch, ebenso wie der Diäthylester,[3] synthetisch erhalten werden konnte.[4] Desgleichen entsteht in alkalischer Lösung ein unlöslicher Dibenzyläther.[5]

Das ganze Verhalten, sowie die Entstehungsweise dieser Derivate spricht gegen die Möglichkeit der Annahme, dass schon durch Zusatz minimaler Alkalimengen der Lactonring des Phenolphtaleïns gesprengt werde.

---

[1] Bistrzycki und Nencki, B. 29, 131.

[2] J. Herzig und Hans Meyer, B. 28, 3258. — M. 17, 429. — Haller und Guyot, C. r. 120, 296.

[3] Haller und Guyot, a. a. O.

[4] Grande Gaz. 26, I, 222.

[5] Haller und Guyot, C. r. 116, 481.

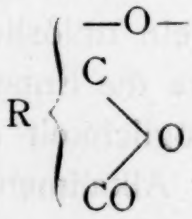
Übrigens wird die Unzulässigkeit einer derartigen Supposition noch durch folgende Betrachtungen erwiesen.

Lactone, welche schon durch die geringsten Kalimengen aufgesprengt werden, müssten sich wohl auch direct titriren lassen. Ein derartiges Verhalten zeigen aber nicht einmal die Lactone der Fettreihe, geschweige denn die aromatischen Lactone, speciell die Phtalide, welche nach den Messungen von E. Hjelt[1] und Anderen weit schwieriger hydrolisirt werden, als ihre Analoga in der aliphatischen Reihe.

Die Phtaleïne mit substituirten (veresterten) Phenolhydroxylen können nun zwar durch Lösen in überschüssigem alkoholischen Kali und Verdünnen mit Wasser u. s. w. in ihre Salze übergeführt werden, aber sowohl beim längeren Stehen in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur,[2] als auch rasch beim Kochen,[3] sowie beim Einleiten von Kohlensäure[4] tritt unter Abscheidung freien Alkalis Lactonisirung ein. Diese an und für sich schon so beständigen Lactonringe müssen durch den Eintritt von Hydroxylgruppen noch resistenter werden, weil hiedurch Ionisirung in anderer Richtung ermöglicht wird.

Denn für die Lactone, als innere Ester, müssen dieselben Betrachtungen Geltung haben, welche Emil Fischer vor Kurzem[5] im Vereine mit Van't Hoff über den Einfluss der Salzbildung auf die Verseifung von Amiden und Estern durch Alkalien angestellt hat.

Ein hydroxylhaltiges Lacton wird in seiner alkalischen Lösung in die Ionen



und K

zerfallen, von denen das erstere elektronegativen, das letztere elektropositiven Charakter besitzt. Es ist dann klar, dass

[1] Ch.-Ztg. 18, 3.

[2] Haller und Guyot, C. r. 116, 481.

[3] Guyot, Bull. 17, 971.

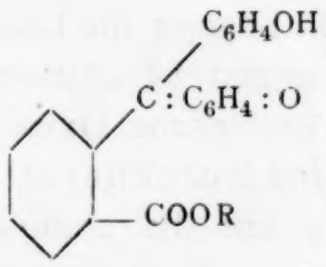
[4] J. Herzig und Hans Meyer, M. 17, 429.

[5] B. 31, 3277.

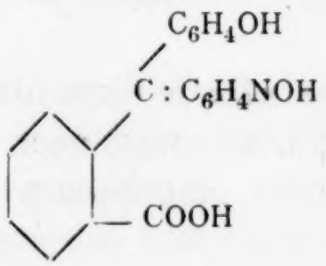
zwischen diesem negativen Rest und dem gleichfalls negativen Hydroxyl zugesetzter Kalilauge eine elektrische Abstossung statthat, welche die chemische Wechselwirkung zu erschweren geeignet ist.

Es hat auch anderseits E. Hjelt schon 1892 gelegentlich seiner Untersuchungen über die relative Geschwindigkeit der Lactonbildung bei zweibasischen γ-Oxysäuren darauf hingewiesen,[1] dass bei diesen Säuren die Lactonbildung viel schneller von statten geht, als bei den einbasischen Oxysäuren: »Eintritt von Carboxyl in das Molekül begünstigt somit die innere Wasserabspaltung«.

Man muss aus allen angeführten Gründen auf die chinoide Formel

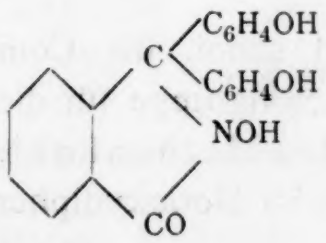


für die Salze des Phenolphtaleïns verzichten, und auch dem Friedländer'schen Oxim ist, wie J. Herzig und Hans Meyer schon seinerzeit betonten, eine andere als die Formel



zuzuweisen.

Wir haben damals darauf hingewiesen,[2] dass etwa die Configuration



---

[1] B. 25, 3174.

[2] M. 17, 439.

dem Verhalten dieses Oxims (Fällbarkeit aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure, Unlöslichkeit des Reductionsproductes in Salzsäure, Spaltung des Oxims in *p*-Amidophenol und *o*-Oxybenzoylbenzoësäure u. s. f.) genügend Rechnung tragen würde, ohne uns indess auf eine endgiltige Formulirung dieser Frage einzulassen.

Wenn wir zu einer Erklärung der merkwürdigen violetten Färbung der Phenolphtaleïnsalze gelangen wollen, so müssen wir uns der beiden mit Sicherheit ermittelten Thesen bewusst bleiben:

1. Dass das Phtaleïn auch in alkalischer Lösung die beiden Phenolhydroxyle intact besitzt, und dass

2. in der violetten Lösung die Lactongruppe sicher nicht in Carboxyl übergegangen ist. Ausserdem muss sich eine Formel für das Friedländer'sche Oxim und für die bromirten Äther von Nietzki und Burckhardt[1] finden lassen, welche unter Verzichtleistung auf die chinoide Configuration allen Reactionen dieser Derivate Rechnung zu tragen im Stande ist.

Die nachfolgenden Betrachtungen und Untersuchungen dürften, wie ich hoffe, zur Lösung dieses Problems beitragen.

Welche Umstände bedingen die violette Färbung der Phtaleïnsalze?

Die Lactongruppe allein kann nicht chromophor wirken, denn weder das Phtalid, Mekonin, noch irgend ein Phtaleïn mit substituirten Hydroxylen gibt andere als farblose alkalische Lösungen.

Aber auch Phenolhydroxyl allein gibt unter dem Einflusse von Alkalien, selbst bei Abwesenheit von Wasser,[2] zu keinerlei Färbung Anlass.

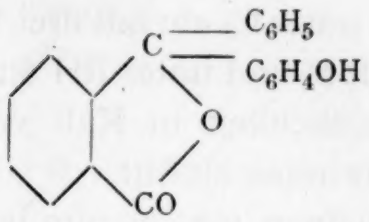
Dagegen genügt schon die Combination von einem Hydroxyl mit der Lactongruppe für die Violettfärbung, wenn nur die Valenzen des Methankohlenstoffs an C-Atome geknüpft sind, wie im Monoxydiphenylphtalid[3]

---

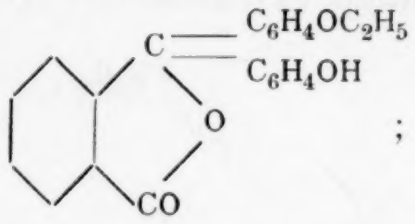
[1] B. 30, 175.

[2] Kunz-Krause, Arch. 236, 542.

[3] v. Pechmann, B. 13, 1608.

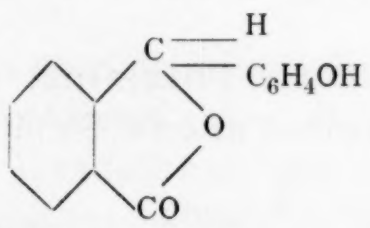


oder im Monoäthylphenolphtaleïn:[1]

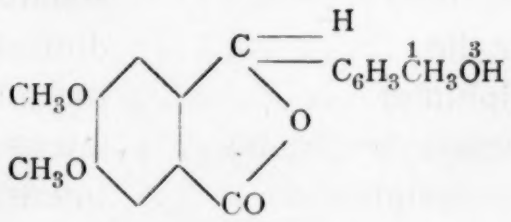


;

Substanzen hingegen wie Oxyphenylphtalid:[2]

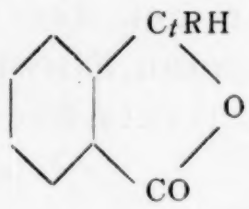


oder Metakresylmekonin:[2]



lösen sich in Alkalien ohne Färbung auf.[3]

Wir können daher mit Bestimmtheit behaupten, dass zum Zustandekommen der violetten alkalischen Lösungen der Phtaleïne das Vorliegen des Complexes



---

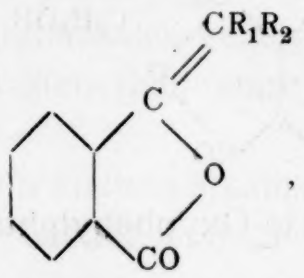
[1] Nourisson, Bull. 1886, 207. — Grande Ann. di Chim. e Farm., XIV, 4, 331.

[2] Bistrzycki und Öhlert, B. 27, 2635.

[3] Merkwürdiger Weise ertheilen die Entdecker dieser Körperclasse den farblosen Salzen ihrer Substanzen chinoide Structur, wo doch die chinoiden Formeln eine Erklärung für gefärbte Lösungen bieten sollen.

erforderlich sei, wenn unter C_t ein mit drei Valenzen an Kohlenstoff gebundenes C-Atom und unter RH ein Radical verstanden wird, welches die Löslichkeit in Kali vermittelt, ohne dass Sprengung des Lactonringes eintritt.

Ausser den Phtaleïnen gibt es nun noch eine Gruppe von Substanzen, welche sich diesem Typus unterordnen lassen: es sind dies die ungesättigten Phtalide:



welche, ebenso wie die Phtaleïne, rothe bis violette Färbungen mit Alkalien geben. So färben sich mit alkoholischer Lauge:

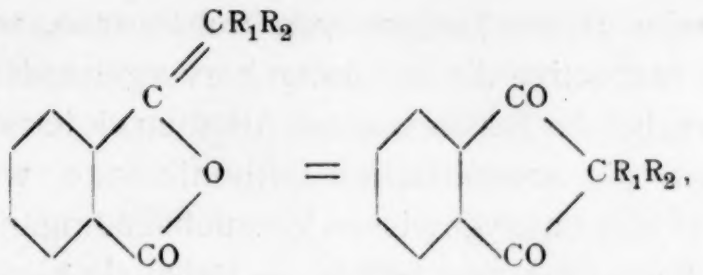
Benzalphtalid . . . . . tiefdunkelroth,[1]
Äthylidenphtalid . . . . . scharlachroth,[2]
Äthindiphtalid . . . . . dunkelviolett,[3]
Metaxylalphtalid . . . . . tiefroth,[4]
β-Naphtylmethylenphtalid . . . . . intensiv roth,[5]
α-Methylbenzalphtalid . . . . . intensiv roth.[6]

Die Reaction aber, welche beim Lösen dieser Phtalide in alkoholischer Lauge, d. h. ohne Ringsprengung vor sich geht, ist genau studirt und liefert uns auch den Schlüssel für die Constitutionsbestimmung der Phtaleïne:

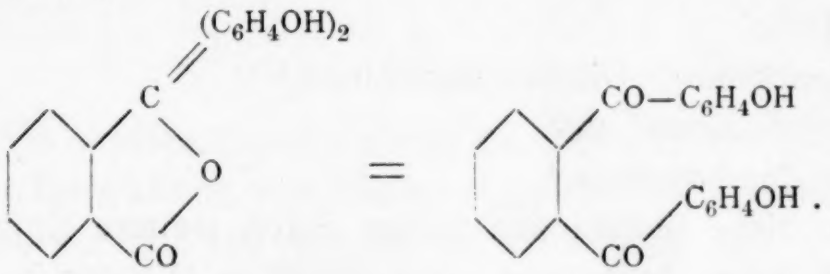
Wie die Phtalide bei der ohne Spaltung des Lactonringes erfolgenden Einwirkung von Alkalien in Diketohydrindenderivate übergehen:[7]

---

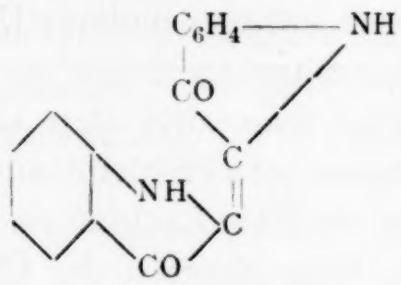
[1] Natanson, B. 26, 2576.
[2] Idem. B. 26, 2582.
[3] Idem. B. 26, 2582.
[4] Braun, B. 28, 1388.
[5] Blank, B. 29, 2375.
[6] Idem. B. 29, 2377.
[7] Gabriel und Neumann, B. 26, 952.



ebenso werden die Phtaleïne in Phtalophenonderivate übergeführt:

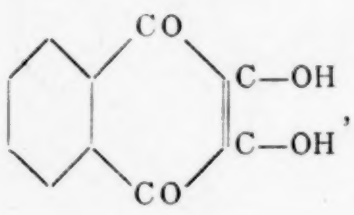


Es erhält so das Phenolphtaleïnmolekül die Configuration eines offenen Chinonkernes, eine Atomgruppirung, ähnlich derjenigen, welche Kesselkaul und v. Kostanecki[1] zur Erklärung der Färbeeigenschaften des Indigos:



herangezogen haben.

Dass analog gebaute Systeme Neigung zur Bildung blauer oder violetter Färbungen zeigen, sehen wir auch unter Anderem an dem Beispiele des Isonaphtazarins·



welches sich in Alkalien mit veilchen- bis kornblumenblauer Farbe löst.[2]

---

[1] B. 29, 1890.

[2] Bamberger und Ritschelt, B. 25, 135.

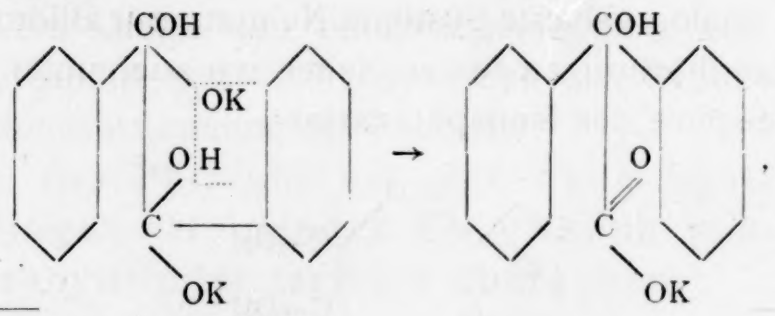
Die zweite grosse Gruppe von Substanzen, welche, wie die Phtalide, respective die aus ihnen hervorgehenden *p*-Diketoverbindungen, bei der Berührung mit Alkalien violette Färbungen liefern, bilden die aromatischen Orthodiketone, welche nach Bamberger[1] alle unter gewissen Versuchsbedingen die gleiche violettrothe Farbenreaction liefern. — Beispiele hiefür sind:

Benzil,[1]
Phenantrenchinon,[1]
p-Tolil,[2]
Retenchinon,[3] Dibromretenchinon,[1]
Chrysochinon[1] und
Benzilcarbonsäure.[4]

Alle diese Substanzen gehen durch weitere Einwirkung von Kali unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in Säuren über, z. B. Benzil in Benzilsäure,[5] Anisil in Anisilsäure,[6] Campherchinon in Camphenilolsäure.[7]

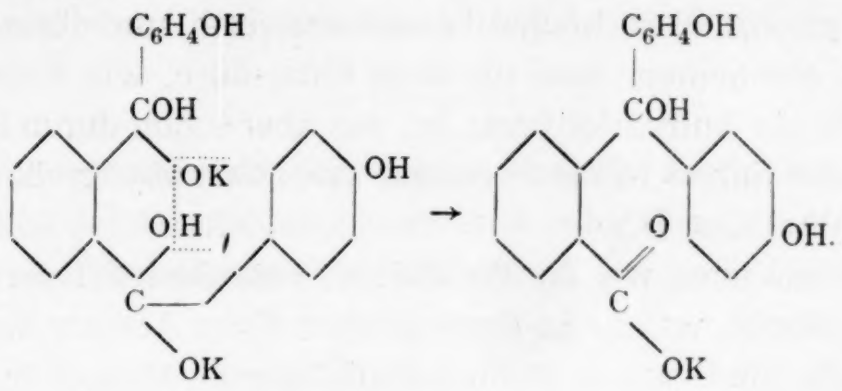
Über den Mechanismus dieser Reaction haben Hoogewerf und van Dorp[8] eine Studie veröffentlicht und auch eine grosse Anzahl ähnlicher intramolecularer Umlagerungen nach dem Schema der »Benzilumlagerung« erklärt. Zu den derartigen Reactionen wird man auch den Übergang der symmetrisch configurirten gefärbten Phtaleïnlösungen in die farblose, stärker alkalische oder neutrale Lactonform zählen müssen.

Es entspricht also beispielsweise der Übergang von Benzil in Benzilsäure:



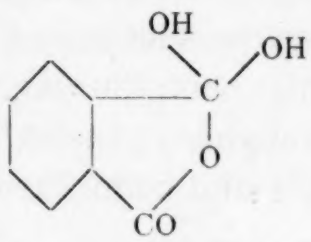
[1] B. 18, 865.
[2] B. 22, 381.
[3] Bamberger, B. 17, 455.
[4] Graebe und Jouillard, B. 21, 2003.
[5] Liebermann und Homeyer, B. 12, 1975.
[6] Boesler, B. 14, 327.
[7] Bredt und Jagelki, Richter, II, 345.
[8] Rec. 9, 225.

dem Übergange von alkalischer (violetter) Phenolphtaleïnlösung in ungefärbte:

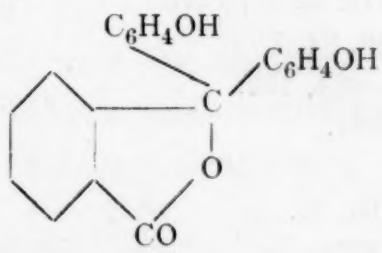


Ob eine Rückverwandlung der Oxysäuren in Orthodiketone durch Einwirkung von Säuren ebenfalls durchführbar sein wird — worauf eine alte Angabe von Jena hindeutet — soll untersucht werden.

Die Phtaleïne sind nach dieser Anschauung tautomere Substanzen, die bald als Lactone — in neutraler — bald als Diketone — in alkalischer Lösung — reagiren. Es ist das ja auch gar nicht anders zu erwarten, da die Stammsubstanz der Phtaleïne, die Phtalsäure, nach den Untersuchungen von Roser,[1] Anschütz[2] und von Baeyer[3] in neutraler Lösung als Lacton:



wie das Phenolphtaleïn



und in alkalischer Lösung als Dicarbonsäure reagirt.

---

[1] B. 15, 2347.
[2] Ann. 239, 172.
[3] Ann. 269, 155.

»Der Umstand, dass die freie Phtalsäure sich... (in Bezug auf die Reduction) ganz anders verhält wie das saure phtalsaure Natron,... ist höchst bemerkenswerth und lässt es als möglich erscheinen, dass die freie Phtalsäure, wie Anschütz annimmt, ein Anhydridhydrat ist, das aber schon durch Bildung des sauren Salzes in die Form mit zwei Carboxylen übergeht« (v. Baeyer, a. a. O.).

Ebenso aber, wie die Phtalsäure, verhalten sich ferner alle γ-Ketonsäuren, welche in ihrer zweiten Form Acetate zu liefern im Stande sind, wie z. B. die Lävulinsäure,[1] Mucobromsäure,[2] das Oxyphtalid,[3] die Trichlorphenomalsäure,[4] die Acetophenoncarbonsäure,[5] wie die Butyro- und Isovalerophenoncarbonsäure,[6] die Dihydrocornicularsäure,[7] Paratoluylorcinobenzoësäure[8] und Orthobenzoylbenzoësäure,[9] endlich auch, wie ich hinzufügen kann, die Orthooxybenzoylbenzoësäure.

Während der Übergang der Phtaleïne in die symmetrische Form durch Alkalien nur statthat, wenn die Substanz freies Hydroxyl enthält, erfolgt diese Umwandlung, wie man wohl behaupten darf, durch concentrirte Säuren auch bei den substituirten Phtaleïnen, wie aus der Färbung der Lösungen hervorgeht. Diese Färbung verschwindet beim Verdünnen mit Wasser; sie wurde z. B. beobachtet beim Fluoran,[10] beim Diäthylphenolphtaleïn,[11] beim Diaminodiphenylphtalid,[12] Phtalophenon,[12] beim Dimethylphenolphtaleïn[13] und beim Phenolphtaleïn[13] selbst.

---

1 Bredt, Ann. 236, 225; 256, 314.

2 Jackson und Hill, B. 11, 1673.

3 Racine, Ann. 239, 84.

4 Anschütz, Ann. 254, 152.

5 Gabriel, B. 14, 921.

6 B. 29, 1437.

7 Spiegel, Ann. 219, 25.

8 Guyot, Bull. 17, 939.

9 v. Pechmann, B. 14, 1865. — Guyot, Bull. 17, 939. — Haller und Guyot, C. r. 119, 139.

10 R. Meyer, B. 24, 1417.

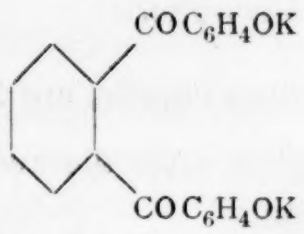
11 Haller und Guyot, C. r. 120, 297.

12 v. Baeyer, Ann. 202, 66.

13 J. Herzig und H. Meyer, M. 17, 429.

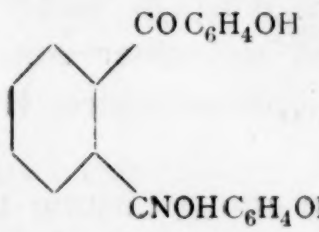
Anderseits geben auch die Diketohydrindenderivate mit concentrirter Säure derartige Färbungen, wie z. B. das Phenyldiketohydrinden,[1] welches von Vitriolöl mit blauer Farbe gelöst wird.

Im Folgenden soll der experimentelle Nachweis für die Richtigkeit der Anschauung gegeben werden, dass die alkalische Lösung des Phenolphtaleïns der Formel

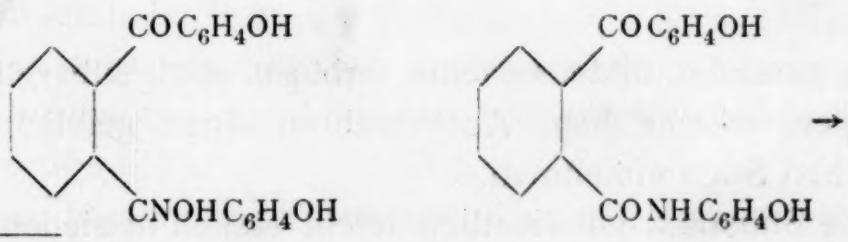


entspricht. Meine Untersuchungen, welche sich auf alle Phtaleïne, Rhodamine, Fluoresceïn u. s. w. erstrecken werden, sind noch lange nicht abgeschlossen und soll diese erste Mittheilung nur vor Allem mir das Recht des ungestörten Weiterarbeitens auf dem neuerschlossenen Pfade: der Auffassung dieser Körperclasse als tautomerer Verbindungen, wahren.

Wenn die eben citirte Anschauung richtig ist, muss dem Friedländer'schen Oxime die Configuration

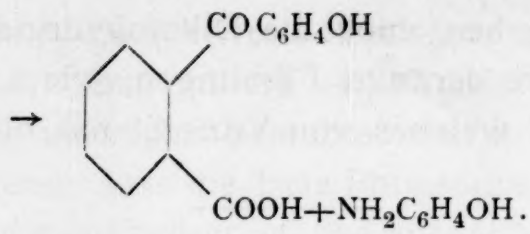


zugesprochen werden, und die Spaltung dieses Körpers durch Säuren in Oxybenzoylbenzoësäure und *p*-Amidophenol ist der typischen Beckmann'schen Umlagerung entsprechend aufzufassen:



---

[1] Nathanson, B. 26, 2577.



Man sieht sofort, dass diese Formel auch zwanglos die Bildung von *o-o*-Dibrom-*p*-Amidophenol bei der Spaltung des Tetrabromphenolphtaleïnoxims zu erklären geeignet ist.

Es lag nun nahe, die weitere

Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenolphtaleïnoxim

zu studiren, um womöglich auch die zweite Carbonylgruppe in Reaction treten zu lassen.

Auf eine alkalische Lösung des Oxims ist Hydroxylamin selbst bei lange fortgesetztem Kochen und bei Anwendung eines grossen Überschusses der Base ohne erhebliche Einwirkung, insofern als wiederholte Versuche stets Producte lieferten, die äusserlich den Habitus des Ausgangsmaterials zeigten und 4—4·6% Stickstoff besassen (das Oxim enthält 4·24% N).

Wird aber die Reaction in saurer Lösung vorgenommen, so ist in kürzester Zeit die Gesammtmenge des Oxims in einen neuen Körper verwandelt.

Am besten verfährt man folgendermassen:

Phenolphtaleïnoxim wird in seiner zehnfachen Menge Alkohol suspendirt und mit einer concentrirten wässerigen Lösung von überschüssigem salzsauren Hydroxylamin auf dem Wasserbade erhitzt.

In wenigen Minuten erfolgt Lösung und nach kurzer Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit langen, fast farblosen Nadeln, deren Menge sich durch Eingiessen der Lösung in das dreifache Quantum Wasser noch vermehrt.

Das Product wird in Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt.

So gereinigt, bildet es feine, farblose, stark silberglänzende Schuppen, welche beim Aufbewahren einen gelblichen oder grünlichen Stich annehmen.

Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in Äther und Essigäther, unlöslich in Wasser.

Von den fixen Alkalien wird sie mit schwach gelblicher Farbe gelöst; die farblose Lösung in Ammoniak färbt sich beim Stehen an der Luft intensiv violett.

Die Schmelzpunktsbestimmung im Diphenylaminbad ergab Schmelzpunkt = 292° C. uncorr.

Meine ursprüngliche Hoffnung, dass hier das gesuchte Dioxim vorliege, wurde durch das Ergebniss eines Spaltungsversuches wesentlich bestärkt.

Spaltung durch Säuren.

Wird der neue Körper mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gekocht, so geht er nach kurzer Zeit in Lösung. Nach dem Erkalten trübt sich die Flüssigkeit wieder und scheidet gut ausgebildete Krystalle ab, die mit den Rückständen einer wiederholten Extraction mit Äther vereint, aus Wasser umkrystallisirt wurden. Sie zeigten nun vollständig das Verhalten reiner Phtalsäure: das leicht erhältliche Sublimat schmolz bei 129° C. und die Titration der Säure lieferte den erwarteten Werth.

0·102 *g* Substanz verbrauchten 12·4 cm^3 $^1/_{10}$-normaler Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_4(COOH)_2$	Gefunden
KOH	67·6	68·2

Daraus rechnet sich das Moleculargewicht:

	Gefunden	Berechnet
Mol.-Gew.	165	166

Die durch Äther erschöpfte Flüssigkeit wurde nun eingedampft und der Rest der Salzsäure über Kalk entfernt. Es verblieben schwach gefärbte Krystallnadeln, die aus nahezu reinem salzsauren Amidophenol bestanden (Chlorkalk- und Eisenreaction etc.).

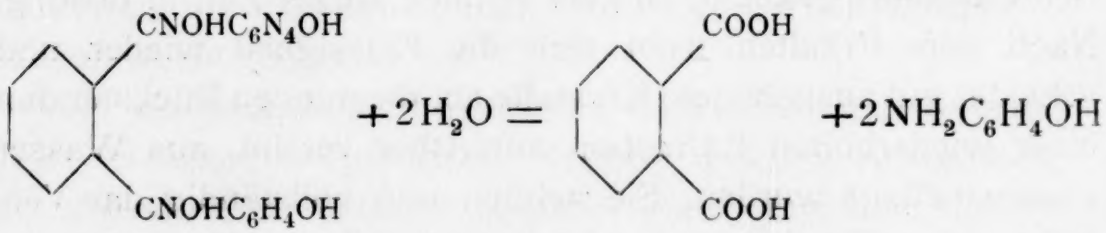
Eine Stickstoffbestimmung in der freigemachten Base ergab nach Will-Varentrap:

0·239 *g* gaben eine 7·1 *cm*³ HCl $^1/_{10}$-normal neutralisirende Menge Ammoniak.

In 100 Theilen:

Berechnet für $NH_2C_6H_4OH$	Gefunden
12·9	13·05

Es wurden aber stets bedeutend grössere Phtalsäuremengen gefunden, als der Gleichung



entsprechen würde; vor Allem aber raubte die Stickstoffbestimmung jede Hoffnung auf das Vorliegen des Dioxims.

I. 0·2988 *g* Substanz gaben 16 *cm*³ Stickstoff bei 746 *mm* B. und 18° T.

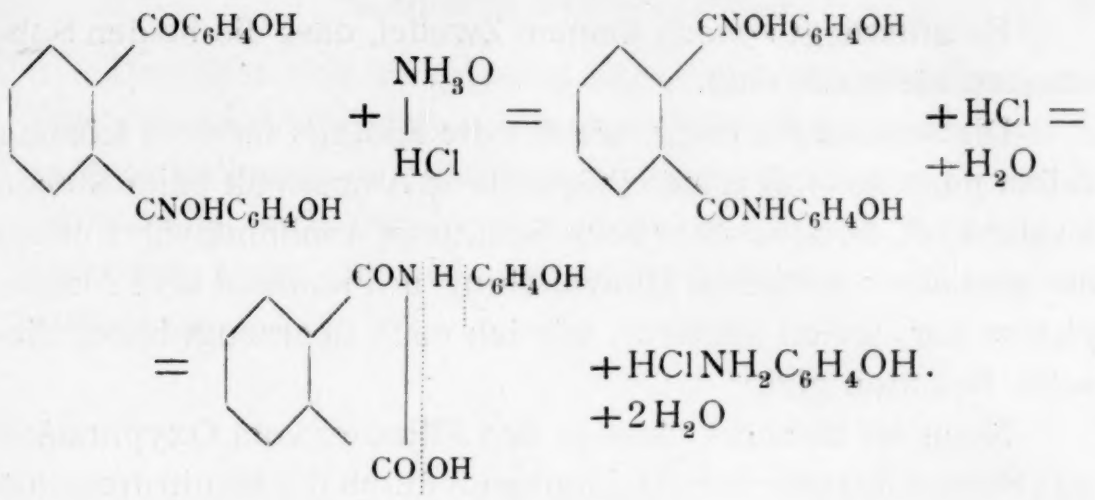
II. 0·240 *g* gaben nach Kjeldahl eine 14·25 *cm*³ $^1/_{10}$-normal HCl neutralisirende Menge NH_3.

III. 0·3735 *g* gaben nach Dumas 20·9 *cm*³ Stickstoff bei 745 *mm* B. und 18° T.

In 100 Theilen:

Gefunden			Im Mittel
I	II	III	
6·06	5·9	6·3	6·08

Für einen Körper $C_{20}H_{16}N_2O_4$ berechnet sich der Stickstoffgehalt zu 8·05%. Die Analysen führen vielmehr zur Formel $C_{14}H_9NO_3$, welche 5·9% Stickstoff verlangt; der Körper wäre sonach *p*-Oxyphtalanil, aus dem Dioxim durch Abspaltung eines Moleküls Amidophenol entstanden:



Das Paraoxyphtalanil ist bereits durch eine Notiz Piutti's[1] bekannt; da dortselbst die Beschreibung der Eigenschaften der Substanz nur eine flüchtige ist, habe ich die Darstellung des *p*-Oxyphenylphtalimids wiederholt.

Äquimoleculare Mengen Phtalsäureanhydrid und *p*-Amidophenol wurden vorsichtig über freiem Feuer zusammengeschmolzen und die erkaltete Schmelze zuerst wiederholt mit Wasser ausgekocht, der Rückstand fein zerrieben, mit Salzsäure und Alkohol gewaschen und schliesslich in siedendem Alkohol gelöst und bis zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht.

Das farblose Filtrat schied beim Erkalten farblose, glänzende Schüppchen aus, die sich beim Zugiessen von Wasser noch beträchtlich vermehrten und vollkommen das Aussehen des aus Phenolphtaleïn gewonnenen Körpers und auch dessen Löslichkeitsverhältnisse zeigten.

Der Schmelzpunkt lag ebenfalls bei 292° C. (uncorr.), Piutti fand ihn bei 287—288°. Ein mittelst Essigsäureanhydrid dargestelltes Acetylderivat zeigte den Schmelzpunkt 237° (Piutti 238°5).

Eine Mischung von synthetischem und aus Phenolphtaleïn gewonnenem Oxyphtalanil zeigte denselben Schmelzpunkt, wie die einzelnen Substanzen, und ebenso verhielten sich die Acetylproducte.[2]

---

[1] Gaz. chim. ital. 16, 252.

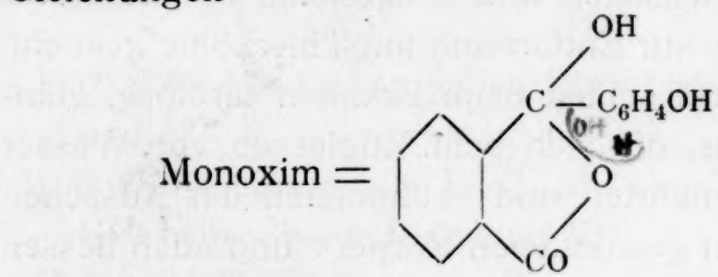
[2] Immerhin zeigten die beiden Acetylproducte einen kleinen Unterschied, insofern als das aus dem Oxim des Phenolphtaleïns gewonnene Acetat stets beim erstmaligen Schmelzen bei etwa 170—180° sinterte, hie und da sogar theilweise schmolz. Nach dem Erkalten und Wiederanwärmen fand sich aber

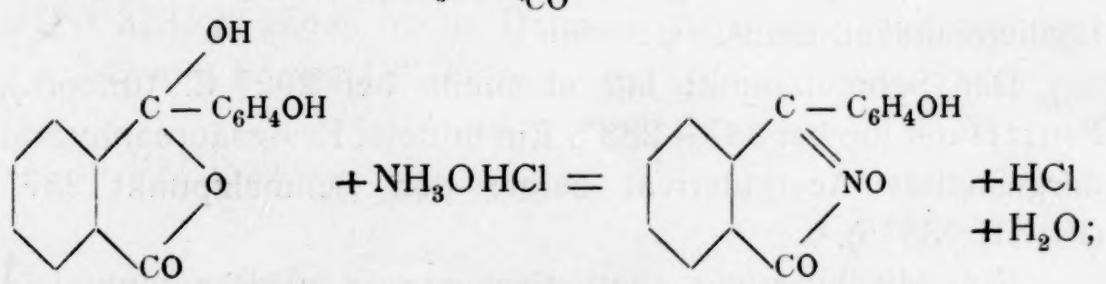
Es unterliegt sonach keinem Zweifel, dass die beiden Substanzen identisch sind.

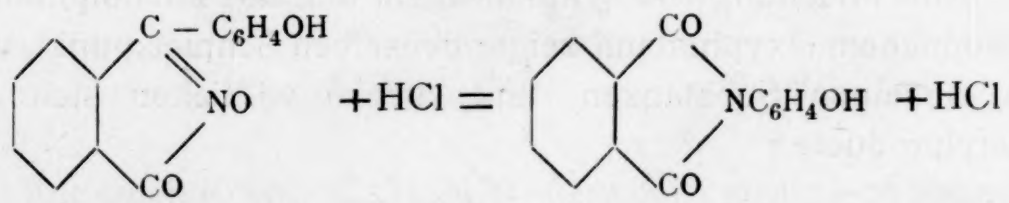
Die violette Färbung, welche die anfangs farblose Lösung selbst ganz absolut reiner Präparate in Ammoniak beim Stehen an der Luft, noch rascher beim Schütteln, annimmt, rührt offenbar von einer partiellen Umwandlung in Phtalimid und Amidophenol her, welch letzteres, wie ich mich überzeugt habe, dieselbe Reaction gibt.

Noch sei bemerkt, dass in den Filtraten vom Oxyphtalanil aus Phenolphtaleïn sich Amidophenol durch die Isonitrilreaction nachweisen liess: das Oxyphenylphtalimid zeigt diese Reaction nicht.

Die Thatsache, dass sich bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Friedländer'sche Oxim Oxyphtalanil und Amidophenol bilden, steht also fest und es bleibt nur noch zu erweisen, dass wirklich, nach der weiter oben gegebenen Gleichung, das Oxyphtalanil aus intermediär gebildetem Dioxim und nicht etwa aus Oxybenzoylbenzoesäure nach den Gleichungen





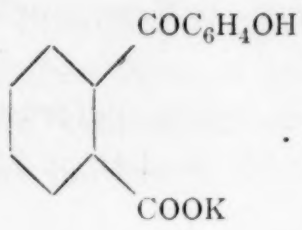


entstanden ist.

---

immer der richtige Schmelzpunkt. Wahrscheinlich enthält die Substanz etwas nicht umgelagertes isomeres Oxybenzoylbenzoesäureoximanhydrid beigemengt. Eine nähere Untersuchung hierüber ist im Gange.

Das lässt sich nun absolut sicher dadurch erweisen, dass Oxybenzoylbenzoësäure unter den Bedingungen der Reaction auch nicht Spuren eines stickstoffhaltigen Productes liefert: das Oxim bildet sich nur in alkalischer Lösung, d. h. wenn die Carbonylgruppe der Oxybenzoylbenzoësäure wirklich vorhanden ist:



In neutraler oder saurer Lösung lässt die alsdann als Oxylacton vorhandene Säure sich absolut nicht oximiren, ebensowenig wie nach den Versuchen von Thorp[1] und Hantzsch und Miolatti[2] die analog constituirte Benzoylbenzoësäure.

0·26 *g* Oxybenzoylbenzoësäure wurden mit 25 *cm*³ einer wässerig alkoholischen Hydroxylaminchlorhydratlösung zwei Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten und Einengen der Lösung wurden 0·244 *g* Säure zurückerhalten, die bei 208—210° schmolz und in der mittelst Kalium kein Stickstoff nachweisbar war.

Das Filtrat lieferte bei der Oxydation mit Vanadinsäure 19·6 *cm*³ Stickstoff, während bei einem blinden Versuche 20·2 *cm*³ entwickelt worden waren.

Bei einem zweiten Versuche wurde die Oxybenzoylbenzoësäure nicht wieder isolirt; es wurden erhalten: aus 0·248 *g* Substanz nach dem Kochen mit 25 *cm*³ einer HCl-Hydroxylaminlösung, die bei 18° und 742 *mm* B. 22·5 *cm*³ N gegeben hatte: 21·2 *cm*³ bei T. = 14° und 750 *mm* B., entsprechend N = 19·82% statt 20·14.

Anderseits wurde nun eine Probe von Friedländer's Oxim mittelst schwefelsaurer Vanadinsäurelösung geprüft, wobei kein Stickstoff entwickelt wurde.

---

[1] B. 26, 1261.

[2] Gaz. chim. ital. 23, II, 92, steht in Folge eines Druckfehlers »in soluzione fortemente acida« anstatt alcalina. — In der Zeitschr. phys. Ch. 11, 747, steht richtig: »nur in stark alkalischer«.

Wurde aber die Oximlösung mit Hydroxylaminchlorhydrat gekocht, so fand Bindung eines grossen Theiles des Hydroxylaminstickstoffs statt und es wurde bei der folgenden Oxydation entsprechend weniger Gas entwickelt.[1]

0·1828 *g* entwickelten nach $^1/_2$stündigem Kochen mit 25 *cm*³ Hydroxylaminlösung 16·8 *cm*³ Stickstoff bei T. = 14° und B. = 750 *mm*.

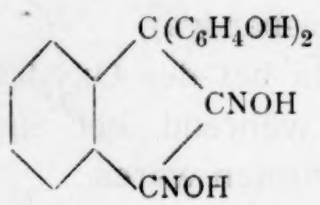
25 *cm*³ der $NH_3O.HCl$-Lösung lieferten bei der Titerstellung 21 *cm*³ N bei T. = 16° und B. = 750 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für eine Carbonylgruppe	Gefunden
Absorbirter Stickstoff	4·2	3·0

Es erscheint somit nachgewiesen, dass die Bildung des Oxyphtalanils nicht auf Rechnung intermediär entstandener Oxybenzoylbenzoësäure zu setzen ist, vielmehr durch den Zerfall des Phenolphtaleïndioxims erklärt werden muss.

Dass Letzterem nicht etwa die Formel



zukommen könnte, wird weiter unten in entscheidender Weise gezeigt werden.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenolphtaleïnoxim.

Weder durch Kochen mit Alkalien,[2] noch durch Essigsäure, essigsaures Natron oder Salmiak wird das Friedländer'sche Oxim angegriffen.

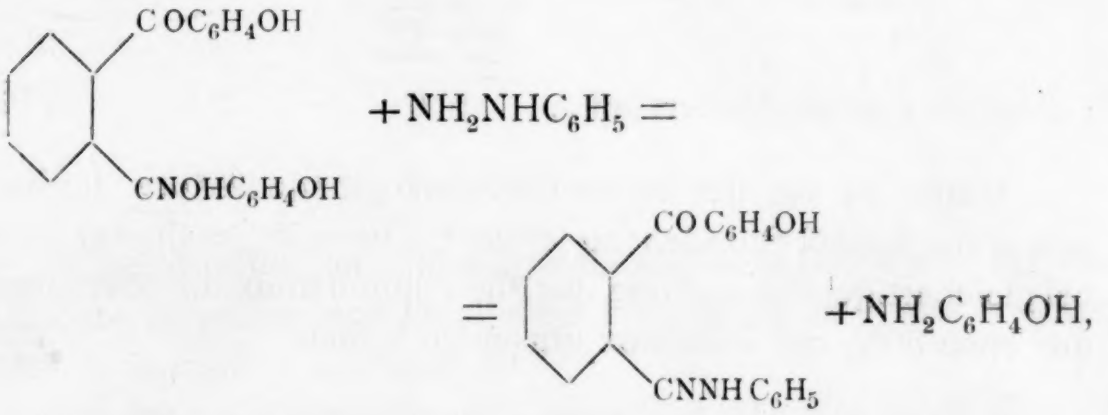
---

[1] In wie weit diese auf dem bekannten Titrationsverfahren für Hydroxylamin und Hydrazin von Hoffmann und Küspert aufgebaute Methode zur Bestimmung der Isonitrosogruppe verallgemeinert werden kann, bin ich im Vereine mit O. Hönigschmid zu untersuchen im Begriffe.

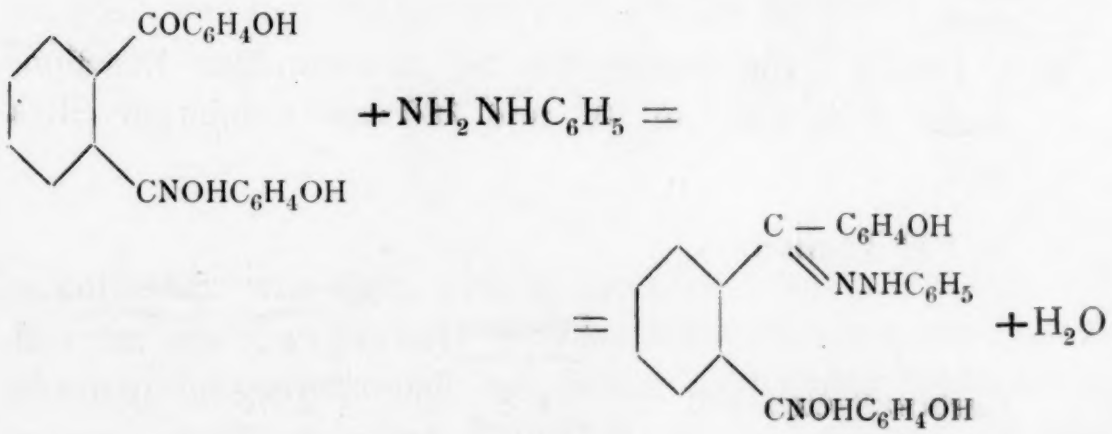
[2] Friedländer, B. 26, 176.

Wird dasselbe jedoch mit Phenylhydrazin, Essigsäure und Alkohol oder Wasser kurze Zeit gelinde erwärmt, so spaltet sich Amidophenol ab und ein schön krystallisirter Körper scheidet sich in farblosen Nadeln aus der tiefroth gefärbten Lösung ab.

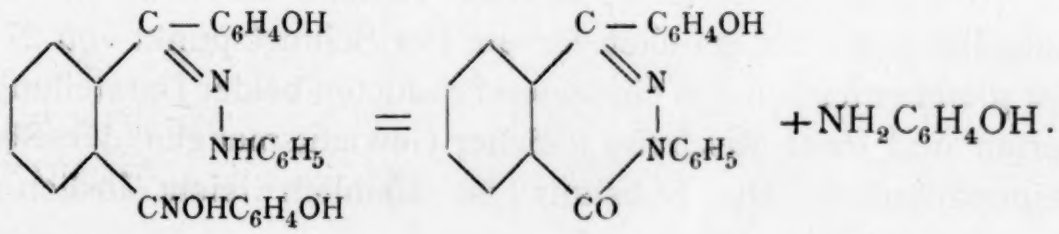
Da aus dem Verhalten der Alkalien und der Essigsäure hervorgeht, dass das Phenylhydrazin nicht direct umlagernd und spaltend gewirkt haben kann — eine derartige Umlagerung ist überhaupt noch nie beobachtet worden —, sind nur zwei Fälle möglich: entweder hat das Phenylhydrazin den Isonitrosorest verdrängt:



oder es hat den zweiten Carbonylsauerstoff substituirt:



und das entstandene Hydrazoxim ist in Amidophenol und ein *p*·Oxyphenylphtalazon zerfallen:



In letzterem Falle müsste derselbe Körper auch als Hydrazonanhydrid der Oxybenzoylbenzoësäure erhältlich sein.

Um dies zu entscheiden, wurde zuerst durch die Strache'sche Methode ermittelt, in welcher Zeit ein annähernd quantitativer Verlauf der Reaction zu erwarten sei.

I. 0·2359 *g* absorbirten 3·4 *cm*³ auf 0° C. und 760 *mm* B. reducirten Stickstoff bei $^1/_2$stündiger Reactionsdauer.
II. 0·2359 *g* absorbirten 7·83 *cm*³ auf 0° C. und 760 *mm* B. reducirten Stickstoff bei 2stündiger Reactionsdauer.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Gehalt an Carbonylsauerstoff . . .	6·6	2·07	4·92

Mithin ist bei der freien Oxybenzoylbenzoësäure die Reaction nach zwei Stunden zu etwa $^5/_7$ beendet, während sich bei gleichartiger Behandlung des Phenolphtaleïnoxims überhaupt nur etwa 50% der Substanz umsetzen lassen.

I. 0·3416 *g* Oxim absorbirten bei $^1/_2$stündiger Reactionsdauer 5·56 *cm*³ auf 0° und 760 *mm* reducirten Stickstoff.
II. 0 1482 *g* Oxim absorbirten bei zweistündiger Reactionsdauer 2·47 *cm*³ auf 0° und 760 *mm* reducirten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Carbonylsauerstoff . . .	4·8	2·33	2·4

Aus Oxybenzoylbenzoësäure entsteht nun wirklich dieselbe Substanz, wie aus Phenolphtaleïnoxim.

Dieselbe bildet feine, farblose Nadeln, die sich am Licht allmälig gelb oder grünlich färben. Der Schmelzpunkt von 272° ist gleichermassen den einzelnen Producten beider Darstellungsarten und einer Mischung gleicher Gewichtsmengen derselben eigenthümlich. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in

siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser und Säuren, schwerlöslich in Alkalien. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe aufgenommen und zeigt Oxydationsmitteln gegenüber keinerlei Farbenreaction.

Die vermuthete Zusammensetzung bestätigten die Stickstoffbestimmungen:

I. 0·1916 *g* gaben bei 739 *mm* B. und T. = 12° 14·25 cm^3 feuchten Stickstoff.

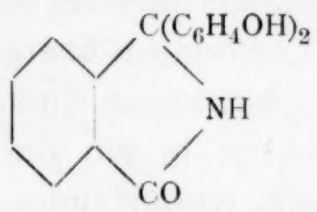
II. 0·2315 *g* gaben bei 748 *mm* B. und T. = 20° 18·6 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

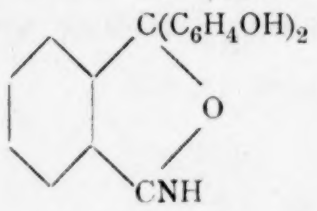
	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2O_2$	Gefunden	
		I.	II.
N.....	8·91	8·63	9·04

Bekanntlich liefert das Friedländer'sche Oxim bei der Reduction in saurer und alkalischer Lösung ein farbloses Product, das in Salzsäure unlöslich ist.

Letztere Thatsache hat seinerzeit Herzig und Meyer bewogen, die Oximnatur des Friedländer'schen Körpers anzuzweifeln und dem Reductionsproducte die Formel:



zuzutheilen, was dazu zwang, dem Iminophenolphtaleïn von Errera und Gasparini,[1] welches diese Forscher aus Phenolphtaleïn und Ammoniak bei Druck und hoher Temperatur, sowie aus Phenol und Phtalimid durch Synthese erhalten hatten, die »unsymmetrische« Configuration



zuzuerkennen.

[1] Gaz. chim. it. 24, I, 75.

Bei einer anderen Gelegenheit[1] gewonnene Erfahrungen liessen mir das Studium der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf schwer aufspaltbare Lactone, speciell der

Einwirkung von Ammoniak auf Phenolphtaleïn

wünschenswerth erscheinen.

Nach Baeyer[2] verliert die Lösung des Phenolphtaleïns in wässerigem Ammoniak beim Kochen alles Ammoniak unter Zurückbleiben von krystallisirtem Phtaleïn. Bei 170° und in alkoholischer Lösung soll hingegen nach Burckhard[3] Diiminophenolphtaleïn entstehen, was Errera und Gasparini[4] nicht bestätigen konnten — sie erhielten nur die Monoimidoverbindung — während sich nach Long[5] Diiminophenolphtaleïn schon bei gewöhnlicher Temperatur bilden soll.

Nach meinen Beobachtungen wirkt Ammoniak sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch unter Druck bei 170° in wässeriger, sowie alkoholischer Lösung stets in gleicher Weise auf Phenolphtaleïn ein; es entsteht als krystallisirtes Hauptproduct Iminophenolphtaleïn und daneben in geringer Menge stickstoffhaltige, gummiartige oder feste, aber amorphe Substanzen, unter welchen mir bis jetzt die Isolirung eines Diiminoproductes noch nicht gelungen ist.

Die Bildung des Iminophenolphtaleïns ist jedenfalls so zu denken, dass durch das überschüssige Ammoniak ein Theil des Phenolphtaleïns in die Lactonform übergeführt wird, respective dass das intermediär entstandene Ammonsalz nach Analogie der übrigen Lactone zuerst in ein um ein Molekül Wasser ärmeres Product übergeht, worauf unter Verlust eines weiteren Moleküls Wasser Ringschluss eintritt. Nun werden weitere Mengen Phenolphtaleïn umgelagert und so fort bis schliesslich die ganze Probe umgewandelt ist. So wurden beispielsweise 30 *g* Phenolphtaleïn in 500 cm^3 concentrirten Ammoniak gelöst, filtrirt und in verschlossener Flasche stehen gelassen. Nach 11 Tagen war die violette Färbung verschwunden und das

[1] Über das Cantharidin, M. 18, 408.

[2] Ann. 202, 74.

[3] Ann. 202, 112.

[4] Gaz. chim. it. 24, I, 75.

[5] Chemic. News 59, 214.

gelblich gefärbte, schwach getrübte Liquidum wurde filtrirt, wobei ein wenig einer amorphen, farblosen Substanz zurückblieb, und mit einer zur Neutralisation nicht völlig ausreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit scheidet nach kurzem Stehen, manchmal sofort einen dichten Schnee hübscher, farbloser Krystallnadeln aus, während die Nebenproducte in Lösung bleiben und durch Säurezusatz gefällt werden können.

Die Substanz wurde nun nochmals, in siedendem Alkohol, gelöst und mit heissem Wasser gefällt. Das erhaltene Product zeigte sich vollständig identisch mit dem Körper von Errera und Gasparini in Bezug auf Löslichkeit, Schmelzpunkt, Verhalten des Acetylderivates etc.

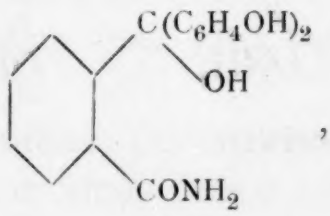
Die Analyse führte zu dem erwarteten Werthe.

I. 0·239 *g* Substanz gaben nach Kjeldahl eine 7·1 cm^3 $^1/_{10}$-normale HCl neutralisirende Menge NH_3.
II. 0·3833 *g* Substanz gaben nach Dumas 15 cm^3 Stickstoff bei 12° C. und 739 *mm* B.
III. 0·448 *g* Substanz gaben nach Dumas 17·8 cm^3 Stickstoff bei 18° C. und 745 *mm* B.

In 100 Theilen:

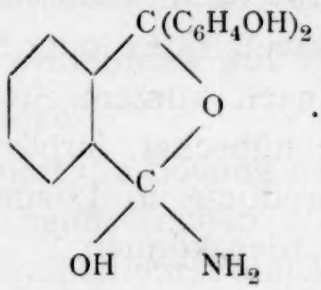
	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
N.....	4·44	4·31	4·51	4·50

Über die Constitution der aus Lactonen und Ammoniak ohne Wasseraustritt entstehenden Substanzen standen sich bis vor Kurzem zwei Anschauungen gegenüber: während Fittig[1] dieselben als Oxysäureamide betrachtet, in unserem Falle also:

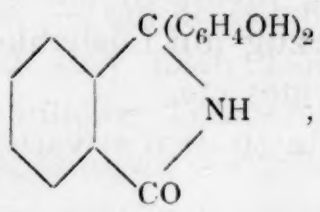


[1] Ann. 256, 147.

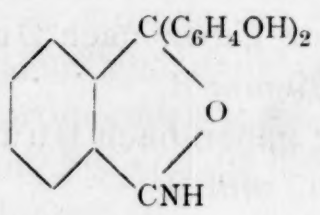
hat sich Anschütz[1] für eine aldehydammoniakähnliche Configuration ausgesprochen:



Aus der ersteren Formel müsste jedenfalls durch Wasseraustritt das Imid

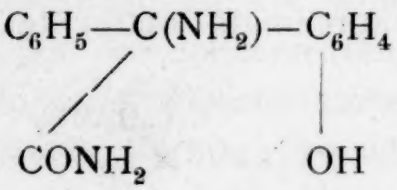


aus der zweiten das isomere



hervorgehen.

Da die bislang bekannten Additionsproducte bei den in Frage kommenden Reactionen sofort Ammoniak abspalten und das Lacton zurückbilden — ebenso verhält sich Imidophenolphtaleïn —, konnte keine experimentelle Entscheidung zwischen beiden Formeln getroffen werden, bis es vor wenigen Monaten Gustav Kramer gelungen ist,[2] das Orthooxydiphenylaminoessigsäureamid durch Kochen mit Salzsäure zu verseifen und damit die Formel



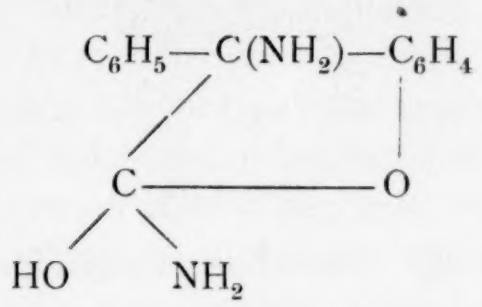
für dasselbe sicherzustellen.

---

[1] Ann. 259, 143.

[2] B. 31, 2813.

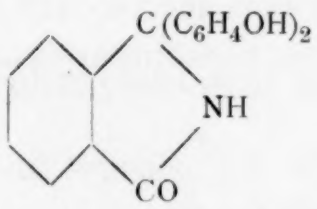
Wäre dasselbe nach der Formel



constituirt, so wäre die Bildung eines Lactons zu erwarten gewesen.

Lässt sich auch diese Beobachtung nicht mit absoluter Sicherheit verallgemeinern, so gewinnt doch dadurch die Ansicht, dass die Additionsproducte von Ammoniak an Lactone Säureamide seien, ungemein an Wahrscheinlichkeit, und wird man daher auch in den aus diesen Derivaten durch Wasseraustritt entstehenden Imiden den Stickstoff an der Stelle des Brückensauerstoffes annehmen müssen.

Daraus folgt dann aber für das Iminophenolphtaleïn die Formel



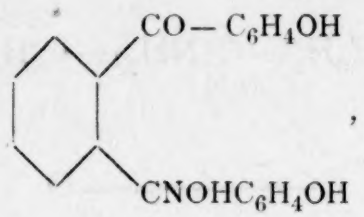
und das Reductionsproduct des Friedländer'schen Oxims muss eine andere Formel besitzen.

Synthese des reducirten Phenolphtaleïnoxims.

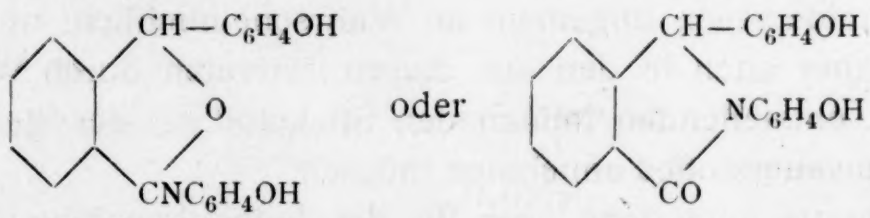
J. Herzig und H. Meyer haben seinerzeit folgendermassen argumentirt: Da alle bekannten Oxime bei der Reduction primäre Amine geben, kann die Substanz von Friedländer kein wahres Oxim sein, denn ihr Reductionsproduct ist in Salzsäure unlöslich (und gibt weder die Carbylamin-, noch die Senfölreaction).

Wir müssen jetzt unsere Conclusionen anders formuliren: Wenn bei der Reduction eines Oxims ein in Salzsäure unlöslicher Körper entsteht, so ist nicht die Oximidgruppe, sondern ein anderes Radical der Substanz reducirt worden.

Geben wir dem Oxim von Friedländer die Formel

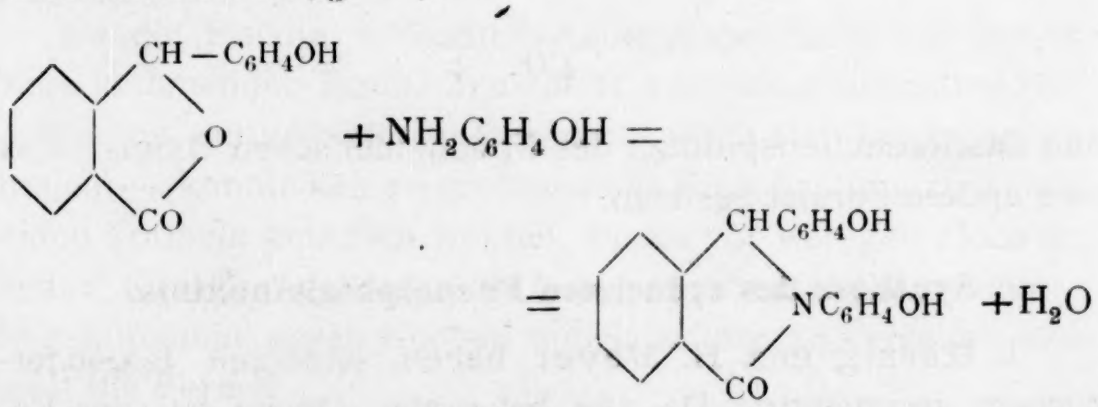


so ist es offenbar die freie Carbonylgruppe, welche zwei Wasserstoffe fixiren kann, und wenn aus dem gebildeten secundären Alkohol und dem Wasserstoffe der Isonitrosogruppe noch Wasser austritt, so entsteht ein Körper von der Formel des reducirten Phenolphtaleïnoxims, der, je nachdem im Verlaufe der Reaction Umlagerung stattgefunden hat oder nicht, die Constitution



besitzen muss.

Da eine Substanz von der zweiten Formel voraussichtlich aus Orthobenzhydrylbenzoësäureanhydrid und *p*-Amidophenol nach der Gleichung



erhältlich sein musste, habe ich mir zuerst durch

Reduction der Orthooxybenzoylbenzoësäure

das erforderliche, von Bistrzycki und Oehlert[1] bereits aus Phtalaldehydsäure und Phenol erhaltene Oxyphenylphtalid bereitet.

---

[1] B. 27, 2632.

Wie zu erwarten war, erfolgt die Reduction ausserordentlich glatt unter denselben Bedingungen, unter denen das Phenolphtaleïnoxim reducirt wird.

Die in heissem Alkohol gelöste Oxybenzoylbenzoësäure wird mit Zink und Salzsäure in hinreichenden Mengen versetzt und bis zum Auftreten einer blaugrünen Färbung in mässiger Wärme digerirt. Nach 2—3 Stunden filtrirt man vom unangegriffenen Zink, fällt das Oxyphenylphtalid mit viel Wasser, sammelt die zum Theil ölig ausfallende Masse, löst in möglichst wenig Alkohol und versetzt in der Hitze mit dem vierfachen Volumen Toluol.

Nach einiger Zeit krystallisirt dann reines Oxyphenylphtalid aus, welches alle Eigenschaften des von Bistrzycki und Oehlert beschriebenen Productes besitzt, nur der Schmelzpunkt wurde etwas höher, bei 157–160°, gefunden (Bistrzycki und Oehlert 148—151°).

Das Acetylproduct besass denselben Schmelzpunkt, wie das von den Entdeckern beschriebene Präparat: 125—126° C. uncorr.

Condensation des Oxyphenylphtalids mit Paraamidophenol.

7 *g* Oxyphenylphtalid wurden mit 4·5 *g* Paraamidophenol innig gemischt und in einem Rundkölbchen vorsichtig zusammen geschmolzen. Nach kurzer Erwärmung ist die unter Aufschäumen vor sich gehende Reaction beendet. Die erkaltete dunkelgefärbte Masse wird fein gerieben, mit Salzsäure und Alkohol gewaschen und in siedendem Alkohol mit Thierkohle behandelt.

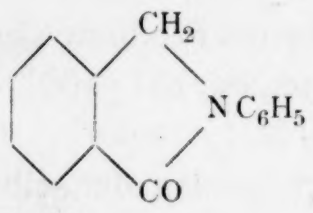
Das farblose Filtrat scheidet beim Erkalten feine, farblose Nadeln ab, die den constanten Schmelzpunkt 252—256° zeigen und sich in jeder Beziehung als mit dem Reductionsproducte des Phenolphtaleïns identisch erwiesen.

So erniedrigte eine Mischung gleicher Mengen der auf beiderlei Arten dargestellten Präparate den Schmelzpunkt nicht und ebenso zeigt das Acetylderivat sowohl allein, als auch mit dem acetylirten Phenolphtaleïnderivat gemischt, den richtigen Schmelzpunkt 205—208° C.

Um einen weiteren Anhaltspunkt für die Identität der beiden Producte zu erhalten, wurden dieselben gleichermassen nach Schotten-Baumann benzoylirt.

Zur Reinigung wurde das Rohproduct fein zerrieben und dreimal mit Alkohol, worin es unlöslich erscheint, ausgekocht, dann in Toluol in der Siedehitze gelöst und mit Alkohol gefällt. Die anfangs flockige Fällung wird nach kurzem Stehen in der Flüssigkeit krystallinisch und zeigen die einzelnen, sowie die gemischten Proben den Schmelzpunkt 242—244° C.

Da der Stammsubstanz, ihrer Bildungsweise nach, die Formel eines Isoindolinonderivates zukommen muss, ist von ihr, ebenso wie von dem analog constituirten Phtalidanil



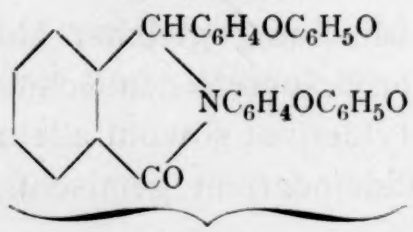
Resistenz gegen Säuren und Alkalien vorauszusehen. Es lässt sich auch wirklich sowohl das aus Phenolphtaleïn erhaltene, als auch das synthetische Isoindolinon längere Zeit unverändert mit Kalilauge oder concentrirter Salzsäure kochen.

Dieses Verhalten erlaubte in den Benzoylderivaten durch directe Titration — nach Verseifung mit alkoholischer Lauge — die Benzoylgruppen zu bestimmen.

I. 0·328 *g* synthetisches Product verbrauchten 12 *cm*³ $^1/_{10}$-normaler Kalilauge nach $^1/_2$ stündigem Kochen mit 25 *cm*³ der alkoholischen Lauge.

II. 0·220 *g* Benzoylderivat des reducirten Phenolphtaleïnoxims entsprachen 8·8 *cm*³ der $^1/_{10}$-normalen Lauge.

In 100 Theilen:



	Berechnet für	Gefunden	
		I.	II.
KOH	22·40	20·5	22·44

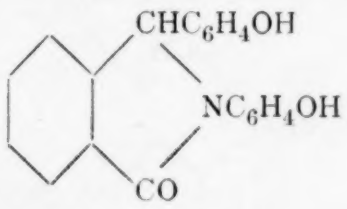
Das synthetische Ausgangsmaterial liefert bei der Stickstoffbestimmung den richtigen Werth:

0·5174 *g* bei 100° getrocknet, gaben 20·6 *cm*³ Stickstoff bei T. = 20° C. und 741 *mm* B.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{19}NO$	Gefunden
N.....	4·41	4·43

Mit dem Nachweise, dass dem Reductionsproducte des Phenolphtaleïnoxims die Formel



zukommt, ist die eingangs dieser Studie behauptete symmetrische Configuration des Phenolphtaleïns bewiesen.

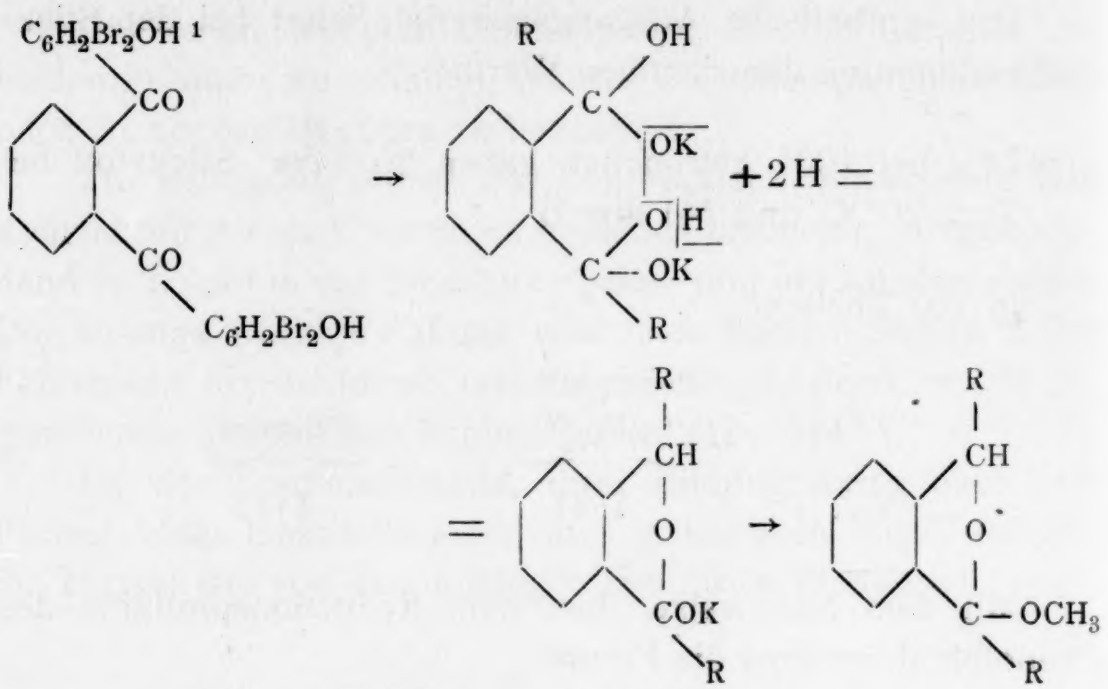
Es entsteht nur noch die Frage, wie diese Anschauung den Bau der sogenannten chinoiden Äther des Tetrabromphenolphtaleïns[1] zu erklären im Stande ist.

Ohne mich für heute auf die endgiltige Beantwortung dieser Frage einlassen zu wollen, will ich nur betonen, dass die Annahme einer chinoiden Form für diese übrigens nicht direct aus Phenolphtaleïn oder Tetrabromphenolphtaleïn erhältlichen Derivate zur Erklärung ihrer Bildung und Eigenschaften durchaus nicht nothwendig ist, zum Theile sogar mit den Reactionen dieser Substanzen im Widerspruche steht. So ist der sogenannte Lactonmonoäther in Alkalien farblos löslich, während das Monoäthylphenolphtaleïn violette Lösungen gibt.

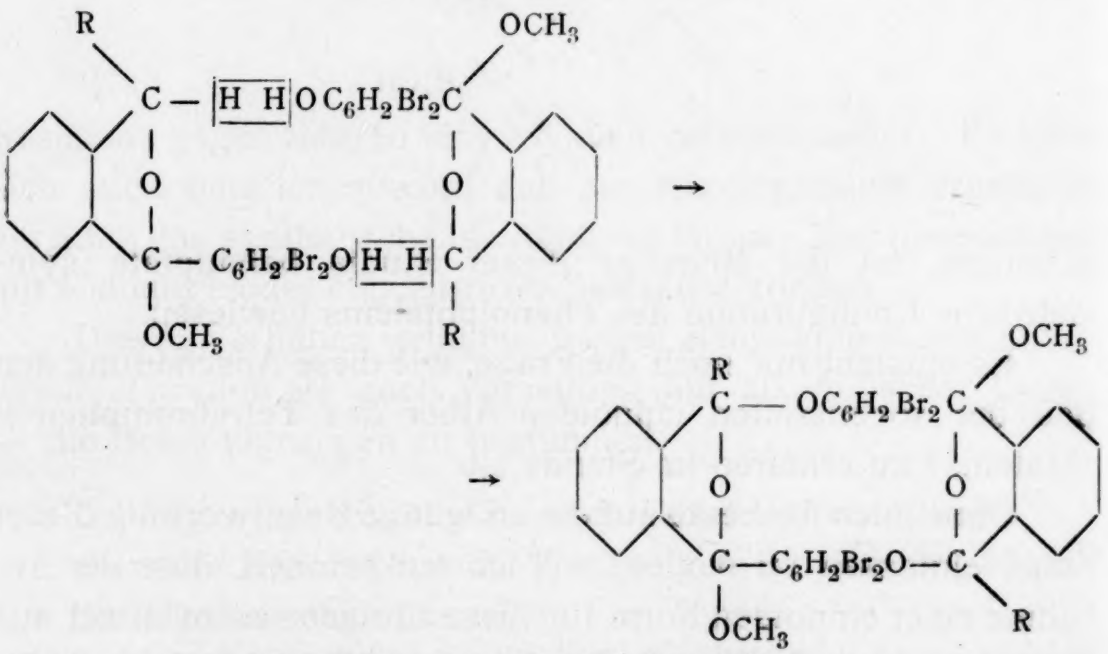
Es wird beispielsweise auch durch die folgenden Formeln allen bekannten Reactionen dieser Äther Rechnung getragen.

---

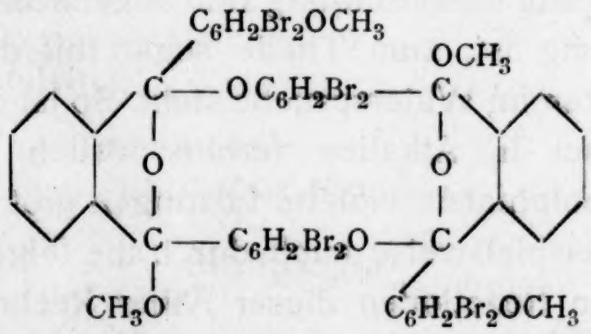
[1] Nietzki und Burckhardt, B. 30, 175.



(Tetrabromphtalinäther);



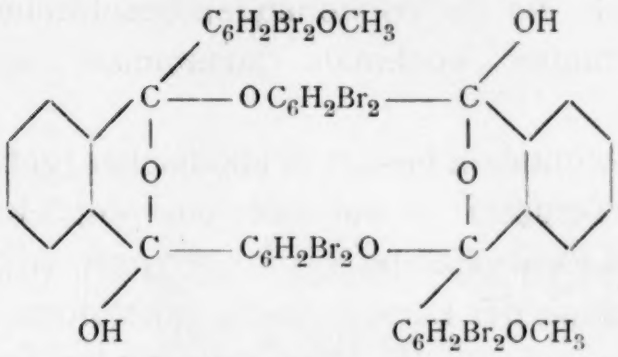
Oxydation zum chinoiden Äther;



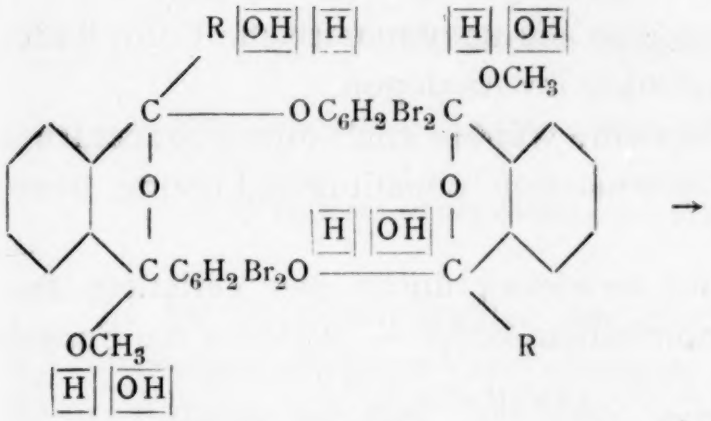
Diäther;

---

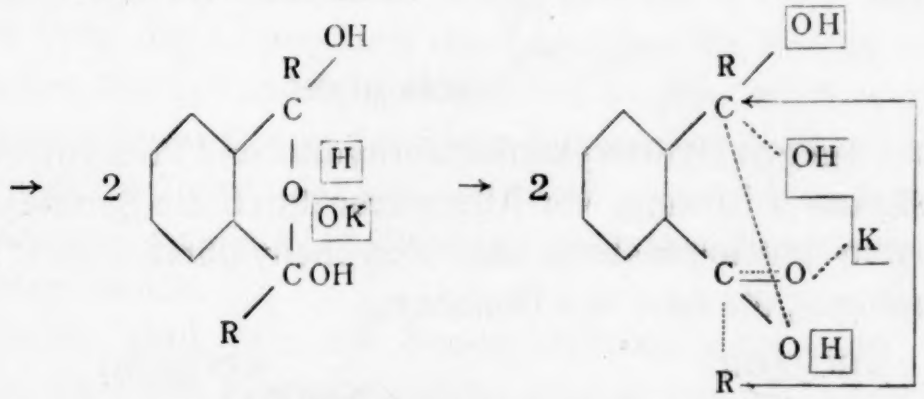
[1] Für $C_6H_2Br_2OH$ sei R gesetzt.



sogenannter Lactonmonoäther;



Totale Verseifung zu



Tetrabromphenolphtaleïn.

Die gegebenen, vielleicht etwas phantastisch gestalteten Formelbilder sollen nur zeigen, dass auch eine andere als die chinoide Configuration für die Substanzen von Nietzki und Burckhardt denkbar ist.

Beiläufig sei hier darauf hingewiesen, dass die Diphtalylsäure einen gefärbten und einen farblosen Diäther liefert und dass die Benzilcarbonsäure in einer farblosen und einer gelben Modification auftritt. Es wird darauf noch zurückzukommen sein. Auch ein erneutes Studium des Bromrosochinons erscheint jetzt erforderlich.

Fassen wir die im Vorstehenden beschriebenen Versuche und Betrachtungen nochmals zusammen, so ergibt sich Folgendes.

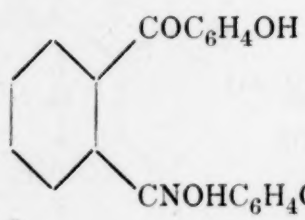
Das Phenolphtaleïn besitzt in alkalischer (gefärbter) Lösung symmetrische Structur; in neutraler oder entfärbter alkalischer Lösung reagirt es als Lacton.

Der Übergang der Lacton- in die Diketoform entspricht der ohne Ringsprengung durch Alkali erfolgenden Umlagerung der ungesättigten Phtalide in Diketohydrindenderivate.

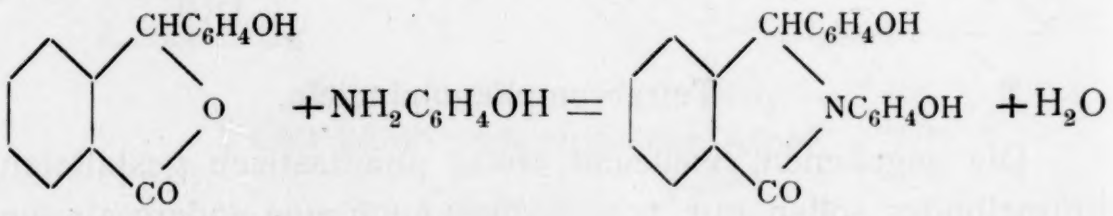
Die Rückverwandlung in die unsymmetrische Form findet in der Benzilsäureumlagerung ihr Analogon.

Alkaliunlösliche Phtaleïne werden auch durch concentrirte Säuren in (gefärbte) symmetrisch constituirte Lösung übergeführt.

Diese Theorie wird bewiesen durch das Verhalten des Friedländer'schen Phenolphtaleïnoxims — welches die Formel



besitzt — gegen Hydroxylaminchlorhydrat und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung, vor Allem aber durch die Synthese des reducirten Phenolphtaleïns aus Oxyphenylphtalid und Paraamidophenol, die nach der Gleichung



verläuft.

Ich hoffe, in Kürze über die Resultate berichten zu können, welche die Betrachtung der verschiedenen Phtaleïne als tautomerer Substanzen liefert und behalte mir das Studium dieser Körperclasse, von diesem Standpunkt aus, ausdrücklich vor.

Über die magnetischen Eigenschaften der Elemente

von

Dr. **Stefan Meyer.**

Aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien.

(**Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1899.**)

Die Magnetisirungszahlen der Elemente können sowohl aus Messungen an ihren Verbindungen, als auch durch directe Beobachtungen an den möglichst gereinigten Grundstoffen gewonnen werden. Zur Ermittelung genauer Werthe setzt der erstere Weg bei Anwendung von Lösungen die Kenntniss des Einflusses des Lösungsmittels und der chemischen Bindungen, bei directer Verwendung der reinen Substanzen auch noch denjenigen der Structur und des eventuell vorhandenen Krystallwassers, der zweite Weg diejenige nach der Structur im Allgemeinen voraus.

Bisher sind nun die Susceptibilitätscoëfficienten einer grossen Zahl von Elementen nicht einmal qualitativ bestimmt worden, bei anderen sind die Ergebnisse durch die beigemengten Verunreinigungen einander direct widersprechend. Zuletzt hat Herr J. Königsberger[1] eine ziemlich vollständige Zusammenstellung über die Magnetisirungszahlen der untersuchten Elemente gegeben und die Resultate in einer Tabelle nach der Atomgewichtsanordnung vereinigt.

Da mir nun durch die Freundlichkeit des Herrn Prof. F. Exner der grösste Theil der überhaupt erhältlichen Elemente in möglichst reinem Zustande zur Verfügung stand, habe ich

[1] J. Königsberger, Wied. Ann., 66, S. 732.

zunächst die Grundstoffe selbst der Beobachtung unterzogen, während die Vervollständigung der Kenntniss der eingangs erwähnten Einflüsse den Gegenstand späterer Untersuchungen bilden soll.

Die mir überlassenen Substanzen waren vielfach dieselben, welche auch von den Herren F. Exner und E. Haschek[1] bezüglich ihrer Funkenspectra untersucht worden sind, wodurch mir die Möglichkeit gegeben ist, fast überall auf die meist nur spurenweise vorhandenen Beimengungen anderer Stoffe hinzuweisen.

Die Elemente lagen mir theils in Pulverform, theils in grösseren Stücken vor, was eine verschiedene Behandlung bedingt, die ihre Richtschnur hauptsächlich dadurch erhielt, dass das Materiale, da es noch zu weiteren Untersuchungen verwendet werden soll, in keiner Weise durch fremde Stoffe verunreinigt werden durfte.

A. Messungen an Pulvern.

Die angewandte Methode, die Magnetisirungszahl dieser Körper zu bestimmen, bestand darin, dass das betreffende Pulver in ein kleines cylindrisches Gläschen vom Querschnitte von nahezu $0{\cdot}5\ cm^2$ bis zu einer gewissen Höhe eingefüllt wurde. Das Gläschen befand sich auf der einen Seite des Wagebalkens der eisenfreien Wage, deren Herr G. Jäger und ich uns schon zur Bestimmung des Susceptibilitätscoëfficienten des Wassers[2] bedient haben, und hieng in einer Entfernung von fast 50 *cm* vom Wagebalken an einem gestreckten dünnen Aluminiumdraht derart in das früher schon einmal beschriebene magnetische Feld,[3] dass es an die Stelle starken Potentialgefälles knapp über dem homogenen cylindrischen Theil des Gebietes zwischen den Polschuhen kam. Der Zug, beziehungsweise Auftrieb im Felde wurde durch entsprechende Gewichtsauflage auf der Wagschale der anderen Seite gemessen und mit dem Auftriebe verglichen, den frisch destillirtes Quecksilber,

---

[1] F. Exner und E. Haschek, »Über die ultravioletten Funkenspectra der Elemente«, seit 11. Juli 1895 fortgesetzt.

[2] G. Jäger und St. Meyer, diese Berichte, 3. Febr. 1899.

[3] G. Jäger und St. Meyer, diese Berichte, 106 (II.a), S. 595.

das bis zu der gleichen Höhe in das Gläschen eingefüllt war, erfuhr. Der absolute Werth des $\varkappa$ für Quecksilber wurde genau so gefunden, wie dies für die Bestimmung der Magnetisirungszahl des Wassers mittelst der Wage von Herrn G. Jäger und mir kürzlich beschrieben worden ist.[1]

Es ergab sich nach dieser Anordnung bei Anwendung eines Glasrohres vom Querschnitte $0 \cdot 95\ cm^2$, das $14\ cm$ hoch mit Quecksilber gefüllt war, nach Abzug der Wirkung auf Glas und Aufhängung aus mehreren Messungen der magnetische Zug $p = -0 \cdot 289\ g$. Das Feldstärkequadrat betrug dabei $291 . 10^6$ [C. G. S.], die Temperatur 15° C. Vergleichende Messungen mit bis zu gleicher Höhe eingefülltem Wasser ergaben, dass die Einwirkung des Feldes auf das ausserhalb befindliche Ende des Quecksilbercylinders jedenfalls unter 1% derjenigen auf das Ende zwischen den Polschuhen bleibt und daher vernachlässigt werden kann.

Die Magnetisirungszahl des Quecksilbers ist hieraus bei 15° C.

$$\varkappa = -2 \cdot 05 . 10^{-6}.$$

Um aus den auf dem oben beschriebenen Wege gewonnenen Susceptibilitätscoëfficienten der Pulver vergleichbare Daten für die Elemente zu erhalten, ist es zweckmässig, dieselben auf das Atom der betreffenden Substanz zu beziehen. Hiezu bedarf es allerdings der Annahme, dass das Materiale in dem ganzen im Gläschen eingenommenen Volumen gleichmässig vertheilt sei, was natürlich nur in erster Annäherung zutrifft. Man bestimmt also das scheinbare specifische Gewicht aus Gewicht der Substanz und dem vom Pulver erfüllten Raum und berechnet den Werth des $\varkappa$, der einer Raumerfüllung entspräche, wenn ein Grammatom im Liter vorhanden wäre.

Im Folgenden bezeichne ich mit $\varkappa$ den direct gefundenen Werth der Magnetisirungszahl, mit k denjenigen für den Atommagnetismus, wozu zu bemerken ist, dass ich denselben — wie dies bei Lösungen allgemein üblich ist — auf ein Grammatom im Liter beziehe, während z. B. Herr J. Königsberger

[1] L. c. 4. Seite.

unter Atommagnetismus denselben rücksichtlich derselben Menge im Cubikcentimeter versteht.

So ergibt sich für das Quecksilber aus obigem Werthe von $\varkappa$ das $k = -0{\cdot}0302 \,.\, 10^{-6}$ [C. G. S.].

Zum Vergleiche sind nach dem Gesagten die Zahlen des Herrn Königsberger noch mit 10^{-3} zu multipliciren.

Die verwendete Gewichtsmenge heisst g, der direct an der Wage abgelesene Zug p.

Wo Beimengungen angegeben werden konnten, sind dieselben nach absteigender Menge geordnet angeschrieben.

Die Feldstärke war bei allen Messungen nahezu die gleiche und betrug an dieser Stelle des Raumes rund 10.000 [C. G. S.].

Es ergaben sich die folgenden Resultate:

Beryllium.

Graues metallisches Pulver, bezogen von Merck-Darmstadt.

$g = 0{\cdot}439\ g$, entsprechend $423\ g$ auf $1000\ cm^3$ oder $46{\cdot}9$ Grammatomen.

$p = +1{\cdot}0205\ g.$

$\varkappa = +33{\cdot}8 \,.\, 10^{-6}$, $k = +0{\cdot}72 \,.\, 10^{-6}$ bei 15° C.

Bor.

Braunes Pulver von H. Moissan-Paris.

$g = 0{\cdot}529\ g$, entsprechend $509{\cdot}7\ g$ auf $1000\ cm^3$ oder $46{\cdot}8$ Grammatomen.

$p = +0{\cdot}067\ g.$

$\varkappa = +2{\cdot}2 \,.\, 10^{-6}$, $k = +0{\cdot}047 \,.\, 10^{-6}$ bei 15° C.

Silicium.

a) Schwarzes krystallinisches Pulver von Merck.

$g = 0{\cdot}441\ g$, entsprechend $420\ g$ auf $1000\ cm^3$ oder $14{\cdot}9$ Grammatomen.

$p = +0{\cdot}011\ g.$

$\varkappa = +0{\cdot}36 \,.\, 10^{-6}$, $k = +0{\cdot}024 \,.\, 10^{-6}$ bei 16° C.

Spurenweise Beimengungen von Fe, C und Ca im Spectrum nachweisbar.

b) Hellbraunes amorphes Pulver von Merck.

$g = 1{\cdot}501\,g$, entsprechend $1384\,g$ auf $1000\,cm^3$ oder $48{\cdot}9$ Grammatomen.

$p = +0{\cdot}009\,g$.

$\varkappa = +0{\cdot}30\,.\,10^{-6}$, $k = +0{\cdot}006\,.\,10^{-6}$ bei 17° C.

Titan.

Schwarzes Pulver, bezogen von Schuchardt.

$g = 0{\cdot}585\,g$, entsprechend $909\,g$ auf $1000\,cm^3$ oder $19{\cdot}0$ Grammatomen

$p = +0{\cdot}413\,g$.

$\varkappa = +18{\cdot}45\,.\,10^{-6}$, $k = +0{\cdot}97\,.\,10^{-6}$ bei 17° C.

Vanadin.

Braunschwarzes Pulver von Schuchardt.

$g = 0{\cdot}481\,g$, entsprechend $464\,g$ auf $1000\,cm^3$ oder $9{\cdot}08$ Grammatomen.

$p = +0{\cdot}047\,g$.

$\varkappa = +1{\cdot}56\,.\,10^{-6}$, $k = +0{\cdot}17\,.\,10^{-6}$ bei 17° C.

Selen.

Metallisch, von Trommsdorff; in Achatschale gepulvert.

$g = 2{\cdot}618\,g$, entsprechend $3680\,g$ auf $1000\,cm^3$ oder $46{\cdot}7$ Grammatomen.

$p = -0{\cdot}0015\,g$.

$\varkappa = -0{\cdot}06\,.\,10^{-6}$, $k = -0{\cdot}0013\,.\,10^{-6}$ bei 15° C.

Yttrium.

Metallisches Pulver von Merck.

$g = 0{\cdot}526\,g$, entsprechend $740\,g$ auf $1000\,cm^3$ oder $8{\cdot}34$ Grammatomen.

$p = +0{\cdot}652\,g$.

$\varkappa = +26{\cdot}7\,.\,10^{-6}$, $k = +3{\cdot}2\,.\,10^{-6}$ bei 17° C.

Zirkonium.

Krystallinische Blättchen von Schuchardt.

$g = 1{\cdot}235\ g$, entsprechend $1190\ g$ auf $1000\ cm^3$ oder $12{\cdot}8$ Grammatomen.

$p = -0{\cdot}005\ g$.

$\varkappa = -0{\cdot}175 . 10^{-6}$, $k = -0{\cdot}014 . 10^{-6}$ bei 17° C.

Niob.

Metallisches Pulver von Merck.

$g = 0{\cdot}499\ g$, entsprechend $1124\ g$ auf $1000\ cm^3$ oder $12{\cdot}0$ Grammatomen.

$p = +0{\cdot}107\ g$.

$\varkappa = +5{\cdot}9 . 10^{-6}$, $k = +0{\cdot}49 . 10^{-6}$ bei 18° C.

Spurenweise Beimengungen von Fe, Ni, Ba, Ca, Mg, Si, C, Sr, S im Spectrum nachweisbar. Ausserdem sind sehr viele Tantallinien in diesem Spectrum vorhanden.

Antimon.

Regulus von Merck, gepulvert.

$g = 4{\cdot}131\ g$, entsprechend $3980\ g$ auf $1000\ cm^3$ oder $33{\cdot}3$ Grammatomen.

$p = -0{\cdot}0688\ g$.

$\varkappa = -2{\cdot}28 . 10^{-6}$, $k = -0{\cdot}069 . 10^{-6}$ bei 17° C.

Lanthan.

Metallisches Pulver von Merck.

$g = 0{\cdot}525\ g$, entsprechend $1184\ g$ auf $1000\ cm^3$ oder $8{\cdot}59$ Grammatomen.

$p = +2{\cdot}02\ g$.

$\varkappa = +111{\cdot}9 . 10^{-6}$, $k = +13{\cdot}0 . 10^{-6}$ bei 18° C.

Cer.

Metallisches Pulver von Merck.

$g = 0{\cdot}250\,g$, entsprechend $750\,g$ auf $1000\,cm^3$ oder $5{\cdot}36$ Grammatomen.

$p = +2{\cdot}39\,g$.

$\varkappa = +182{\cdot}2\,.\,10^{-6}$, $k = +34{\cdot}0\,.\,10^{-6}$ bei 16° C.

Spurenweise Verunreinigungen von Eisen, Ca und Ba.

Didym.

Metallisches Pulver von Merck.

$g = 0{\cdot}527\,g$, entsprechend $1187\,g$ auf $1000\,cm^3$ oder $8{\cdot}35$ Grammatomen.

$p = +2{\cdot}37\,g$.

$\varkappa = +121{\cdot}4\,.\,10^{-6}$, $k = +14{\cdot}5\,.\,10^{-6}$ bei 18° C.

Erbium.

Metallisches Pulver von Merck.

$g = 0{\cdot}509\,g$, entsprechend $913\,g$ auf $1000\,cm^3$ oder $5{\cdot}5$ Grammatomen.

$p = +5{\cdot}63\,g$.

$\varkappa = +230{\cdot}8\,.\,10^{-6}$, $k = +41{\cdot}8\,.\,10^{-6}$ bei 17° C.

Osmium.

Schwarzes Pulver von Heräus.

$g = 1{\cdot}647\,g$, entsprechend $1590\,g$ auf $1000\,cm^3$ oder $8{\cdot}36$ Grammatomen.

$p = +0{\cdot}020\,g$.

$\varkappa = +0{\cdot}62\,.\,10^{-6}$, $k = +0{\cdot}074\,.\,10^{-6}$ bei 16° C.

Im Spectrum zeigen sich deutlich Beimengungen von Eisen und Blei und Spuren von Ba, Ca, Cu, Pt, Rh und Pd.[1]

---

[1] L. c. 105 (II.a), S. 727.

Wismuth.

Metallisch von Schuchardt; in Achatschale gepulvert.

$g = 3{\cdot}823\ g$, entsprechend $5375\ g$ auf $1000\ cm^3$ oder $25{\cdot}8$ Grammatomen.

$p = -0{\cdot}128\ g$.

$\varkappa = -5{\cdot}25\,.\,10^{-6}$, $k = -0{\cdot}203\,.\,10^{-6}$ bei 15° C.

Enthält Spuren von Ca, Cu und Fe.[1]

Thorium.

Metallisches Pulver von Merck.

$g = 0{\cdot}524\ g$, entsprechend $1182\ g$ auf $1000\ cm^3$ oder $5{\cdot}1$ Grammatomen.

$p = +1{\cdot}46\ g$.

$\varkappa = +81\,.\,10^{-6}$, $k = +16\,.\,10^{-6}$ bei 18° C.

B. Messungen an festen Stückchen.

Haben die Substanzen die Form fester Stückchen, so ist es am einfachsten, ein Verfahren analog der specifischen Gewichtsbestimmung anzuwenden. Hiezu brachte ich das Materiale in eine etwa $30\ cm$ lange Eprouvette vom Querschnitte $0{\cdot}95\ cm^2$, beziehungsweise $1{\cdot}50\ cm^2$, deren Ende wieder, wie früher das Gläschen, in den unhomogenen Theil knapp über dem cylindrischen Gebiete des Feldes gebracht wurde, und bestimmte den magnetischen Zug, respective Druck mittelst der Wage. Sodann wurde das Glasrohr, ohne die Lage der am Boden derselben befindlichen Stückchen zu verrücken, mit Alkohol oder Wasser aufgefüllt und abermals der durch das Feld hervorgerufene Zug gemessen und schliesslich die Wirkung auf die Eprouvette, sowohl leer, als nur mit der Flüssigkeit gefüllt, an derselben Stelle des Feldes (M nahe gleich 10.000 [C. G. S.]) beobachtet. Nennt man die Wirkung auf die Substanz, vermindert um diejenige auf das Glasrohr, a, diejenige auf

---

[1] L. c. 106 (II. a), S. 345.

Substanz und Flüssigkeit, vermindert um das Volumen des verdrängten Alkohols (beziehungsweise Wassers), b, diejenige auf die Flüssigkeit allein c, so ist der Zug auf das verdrängte Flüssigkeitsvolumen $c+a-b$ und indem wir den Zug auf das Element p_e, denjenigen auf den verdrängten Alkohol (Wasser) p_a nennen und den Magnetisirungszahlen dieselben Indices ertheilen,

$$\varkappa_e = \varkappa_a \frac{p_e}{p_a} = \varkappa_a \frac{a}{c+a-b}.$$

Die Magnetisirungszahl des Wassers wurde zu $-0{\cdot}67.10^{-6}$ bei 15° C. angenommen, diejenige des verwendeten Alkohols, geradeso wie die des Wassers,[1] aus dem Zuge in zwei Glasröhren vom Querschnitte $0{\cdot}95\ cm^2$ und $1{\cdot}50\ cm^2$ mittelst der Wage bestimmt, ergab im Mittel $-0{\cdot}55.10^{-6}$ bei 15° C.

Die Messungen lieferten die folgenden Resultate:

Kohle.

Carbone sublimé von H. Moissan-Paris.

Specifisches Gewicht $\gamma = 1{\cdot}77$.

$\varkappa = -2{\cdot}49.10^{-6}$, $k = -0{\cdot}017.10^{-6}$ bei 18° C.

Enthält Spuren von Ca, Bo, Ti, eben noch im Spectrum nachweisbar Ba, Mg, Cu, Mn, Zr, Fe.[2]

Ceylon-Graphit:

$\gamma = 2{\cdot}25$.

$\varkappa = -8{\cdot}97.10^{-6}$, $k = -0{\cdot}048.10^{-6}$ bei 18° C.

Sibirischer Graphit:

$\gamma = 2{\cdot}14$.

$\varkappa = -7{\cdot}3.10^{-6}$, $k = -0{\cdot}041.10^{-6}$ bei 18° C.

Enthält Ca, Fe, Si, ferner Sr, Al, Mn, Cu, Mg.[3]

---

[1] Diese Berichte, 3. Febr. 1899.

[2] L. c. 106 (II. a), S. 354.

[3] L. c. S. 350.

Anthracit erwies sich paramagnetisch:

$$\varkappa = +0{\cdot}39 . 10^{-6},$$

in noch viel stärkerem Masse war dies bei Retortenkohle der Fall.

Titan von Moissan-Paris.

$$\gamma = 4{\cdot}87.$$

$$\varkappa = +9{\cdot}52 . 10^{-6}, \quad k = +0{\cdot}094 . 10^{-6} \text{ bei } 17° \text{ C.}$$

Enthält Spuren von Ca, Sr, C, Al und Fe.[1]

Kupfer.

Es waren dies Stücke desselben Materiales, das Herr Murmann[2] zur Atomgewichtsbestimmung des Cu verwendet hatte.

Ich fand

$$\varkappa = +2{\cdot}06 . 10^{-6}.$$

Es enthält dieses Cu im Spectrum nachweisbar von stark magnetischen Substanzen bloss Spuren von Nickel, die dennoch genügt haben müssen, das von anderen Forschern als diamagnetisch beobachtete Element so weit zu modificiren. Eine andere Probe ergab

$$\varkappa = -0{\cdot}66 . 10^{-6}, \quad k = -0{\cdot}0044 . 10^{-6} \text{ bei } 15° \text{ C.}$$

Selen von Schuchardt

erwies sich paramagnetisch und dürfte stark verunreinigt sein (siehe das Ergebniss bei diesem Elemente in Pulverform).

Molybdän von Schuchardt.

$$\gamma = 8{\cdot}6.$$

$$\varkappa = +2{\cdot}15 . 10^{-6}, \quad k = +0{\cdot}024 . 10^{-6} \text{ bei } 17° \text{ C.}$$

Enthält Spuren von Wo und Ca.[3]

---

[1] L. c. 107 (II.a), S. 797.
[2] Diese Berichte 105 (II.b), S. 703.
[3] L. c. 105 (II.a), S. 504.

Silber.

Dasselbe lag in feinkörnigen Stückchen vor, die jedenfalls bei der angewendeten Verdrängungsmethode ein grösseres Volumen einnahmen, als ihrem specifischen Gewicht entspricht. Der Werth

$$\varkappa = -1{\cdot}3\,.\,10^{-6}$$

dürfte daher etwas zu klein sein.

Cadmium von Merck.

$\gamma = 8{\cdot}6.$

$\varkappa = -1{\cdot}16\,.\,10^{-6}, \quad k = -0{\cdot}015\,.\,10^{-6}$ bei 17° C.

Spuren von Fe, Ca und Pb enthaltend.[1]

Zinn von Merck.

$\gamma = 7{\cdot}2.$

$\varkappa = +0{\cdot}256\,.\,10^{-6}, \quad k = +0{\cdot}0042\,.\,10^{-6}$ bei 17° C.

Erwies sich mit Fe und Ca verunreinigt.[2]

Antimon regulus von Merck.

$\gamma = 6{\cdot}7.$

$\varkappa = -33{\cdot}1\,.\,10^{-6}, \quad k = -0{\cdot}59\,.\,10^{-6}$ bei 17° C.

Tellur von Schuchardt.

$\gamma = 6{\cdot}4.$

$\varkappa = -0{\cdot}6\,.\,10^{-6}, \quad k = -0{\cdot}012\,.\,10^{-6}$ bei 18° C.

Vollkommen eisenfrei.[3]

Tantal von Schuchardt.

$\gamma = 10{\cdot}4.$

$\varkappa = +58{\cdot}0\,.\,10^{-6}, \quad k = +1{\cdot}02\,.\,10^{-6}$ bei 18° C.

---

[1] L. c. 106 (II. a), S. 61.
[2] L. c. 106 (II. a), S. 59.
[3] L. c. 106 (II. a), S. 340.

Als Verunreinigungen waren im Spectrum nachweisbar Fe, Ca, Sr, Na, K, Al, Pb und Ti.[1]

Wolfram von H. Moissan-Paris.

$\gamma = 19{\cdot}1.$

$\varkappa = +10{\cdot}5\,.\,10^{-6}, \quad k = +0{\cdot}10\,.\,10^{-6}$ bei 16° C.

Uran von H. Moissan-Paris.

$\gamma = 18{\cdot}7.$

$\varkappa = +16{\cdot}3\,.\,10^{-6}, \quad k = +0{\cdot}21\,.\,10^{-6}$ bei 17° C.

Enthält Spuren von Fe und Ca.

C. Messungen bloss qualitativer Art.

An den folgenden Substanzen konnten wegen zu geringer vorliegender Mengen bloss qualitative Beobachtungen angestellt werden.

Es erwiesen sich:

Gallium von H. Winkler-Freiberg.....diamagnetisch,
Germanium von H. Winkler-Freiberg ....diamagnetisch,
Ruthenium von Heräus .....paramagnetisch,
Rhodium von Heräus.....paramagnetisch,
Indium von H. Winkler .....nicht nachweisbar,
Iridium von Heräus .....paramagnetisch.

Gold von Schuchardt erwies sich gleichfalls paramagnetisch, doch zeigte dasselbe im Funkenspectrum Spuren von Ca, Cu, Ag und Eisen.

Ferners seien hier noch die Resultate an Pulvern von Scandiumoxyd, Samariumoxyd und Cäsiumchlorid angeführt, aus denen sich qualitative Schlüsse ziehen lassen.

---

[1] L. c. 107 (II.a), S. 813.

Scandiumoxyd Sc_2O_3 von H. Nilson.

(Vom selben Materiale, das zur Atomgewichtsbestimmung diente.)

$g = 0{\cdot}081\,g$, entsprechend $185\,g$ auf $1000\,cm^3$ oder $1{\cdot}36$ Gramm-Molekülen Sc_2O_3.

$p = -0{\cdot}0001\,g$.

$\varkappa = -0{\cdot}006\,.\,10^{-6}$, $k = -0{\cdot}004\,.\,10^{-6}$ bei 17° C.,

woraus folgt, dass Scandium selbst diamagnetisch ist.

Samariumoxyd Sa_2O_3 von H. Cleve.

(Vom selben Materiale, das zur Atomgewichtsbestimmung diente.)

$g = 1{\cdot}202\,g$, entsprechend $1160\,g$ auf $1000\,cm^3$ oder $3{\cdot}33$ Gramm-Molekülen Sa_2O_3.

$p = +2{\cdot}023\,g$.

$\varkappa = +66{\cdot}8\,.\,10^{-6}$, $k = +20{\cdot}1\,.\,10^{-6}$ bei 17° C.

Hieraus ist zu entnehmen, dass Samarium selbst ein paramagnetisches Element ist.

Cäsiumchlorid von Merck.

$g = 1{\cdot}744\,g$, entsprechend $1680\,g$ auf $1000\,cm^3$ oder gerade 10 Gramm-Molekülen CsCl.

$p = -0{\cdot}014\,g$.

$\varkappa = -0{\cdot}47\,.\,10^{-6}$, $k = -0{\cdot}047\,.\,10^{-6}$ bei 17° C.

Cäsium dürfte hienach als diamagnetisch anzusehen sein.

Im Folgenden habe ich die Resultate in einer Tabelle zusammengestellt, die sich der Anordnung anschliesst, deren sich Herr Königsberger bedient hat. Die mit einem Stern versehenen Angaben sind aus seiner Tabelle direct herübergenommen. Insbesondere habe ich angenommen, dass meine Messungen an Silber, Gold und Tellur stärker durch fremde Einflüsse beeinträchtigt seien, als die dort angeführten Werthe.

Auffallend ist der starke Diamagnetismus von Kohle und Zirkon gegenüber den bisher erhaltenen Resultaten, die allerdings bei letzterem nicht an dem Elemente direct gewonnen waren. Bezüglich des Cadmiums ist die Entscheidung dahin erbracht, dass dasselbe als diamagnetisch anzusehen ist. Was die absoluten Zahlen anbelangt, so werden dieselben späterhin sicherlich noch erhebliche Correctionen erfahren, da einerseits das Materiale nie absolut rein ist, anderseits auch die angewandten Methoden nicht sehr genaue Daten liefern. Immerhin lässt sich aus der Zusammenstellung doch im Grossen und Ganzen der Schluss ziehen, dass eine Abhängigkeit der Magnetisirungszahl vom Atomgewicht vorhanden sei.

Zu Seite 382.

Tabelle der Atomma

				Li diamag.*	Be paramag. $+0\cdot72.10^{-6}$	B paramag. $+0\cdot047.10^{-6}$	C diamag. $-0\cdot048.10^{-6}$	N ?
				Na diamag.*	Mg diamag.*	Al paramag.*	Si paramag. $+0\cdot006.10^{-6}$	P diamag.*
K diamag.*	Ca diamag.*	Sc diamag.	Ti paramag. $+0\cdot09.10^{-6}$	V paramag. $+0\cdot17.10^{-6}$	Cr	Mn	Fe	Co
					stark paramagnetisch, am stärksten in der Mit			
Rb diamag.*	Sr diamag.*	Y paramag. $+3\cdot2.10^{-6}$	Zr diamag. $-0\cdot014.10^{-6}$	Nb paramag. $+0\cdot49.10^{-6}$	Mo paramag. $+0\cdot024.10^{-6}$		Ru paramag.	Rh paramag.
CS diamag.	Ba diamag.*	La paramag. $+13.10^{-6}$	Ce paramag. 34.10^{-6}	Di - paramag. $14\cdot5.10^{-6}$		Sa paramag.		
			Er paramag. $41\cdot8.10^{-6}$					
		Yb ?		Ta paramag. $+1\cdot02.10^{-6}$	W paramag. $+0\cdot1.10^{-6}$		Os paramag. $+0\cdot074.10^{-6}$	Ir paramag.
			Th paramag. $+16.10^{-6}$		U paramag. $+0\cdot21.10^{-6}$			

Atommagnetismen.

N ?	O paramag.*	Fl ?						
P iamag.*	S diamag.* $-0{\cdot}016.10^{-6}$	Cl ?						
Co	Ni	Cu diamag.	Zn diamag.* $-0{\cdot}0095.10^{-6}$	Ga diamag.	Ge diamag.	As ?	Se diamag. $-0{\cdot}001.10^{-6}$	Br diamag.* $-0{\cdot}0326.10^{-6}$
in der Mitte								
Rh aramag.	Pd paramag.* $+0{\cdot}55.10^{-6}$	Ag diamag. $-0{\cdot}0157.10^{-6}$	Cd diamag. $-0{\cdot}015.10^{-6}$	In diamag. (?)	Sn paramag. $+0{\cdot}004.10^{-6}$	Sb diamag. $-0{\cdot}069.10^{-6}$	Te diamag.* $-0{\cdot}039.10^{-6}$	J diamag.* $-0{\cdot}040.10^{-6}$
Ir aramag.	Pt paramag.* $+0{\cdot}227.10^{-6}$	Au diamag.* $-0{\cdot}031.10^{-6}$	Hg diamag. $-0{\cdot}030.10^{-6}$	Tl diamag.* $-0{\cdot}093.10^{-6}$	Pb diamag.* $-0{\cdot}248.10^{-6}$	Bi diamag. $-0{\cdot}203.10^{-6}$		

Zur Kenntniss des Nitrovanillins

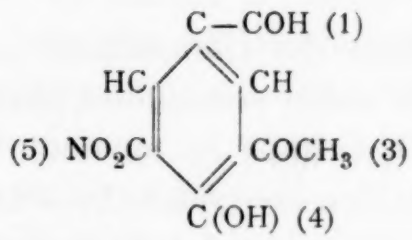
von

Walther Vogl.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. März 1899.)

In der Absicht, chinolin- und indolartig constituirte neue Derivate darzustellen, habe ich versucht, das Vanillin zu nitriren, konnte aber dabei zu einer Verbindung, welche die NO_2-Gruppe zum Aldehydrest in der Orthostellung enthalten und zur Bildung eines der eben genannten Producte hätte dienen können, nicht gelangen. Jedoch erhielt ich bei dieser Gelegenheit in fast quantitativer Ausbeute ein Mononitrovanillin, in welchem, wie ich gefunden habe, die NO_2-Gruppe in der Orthostellung zur OH-Gruppe sich befindet, und welches demnach nach der Formel



constituirt und als

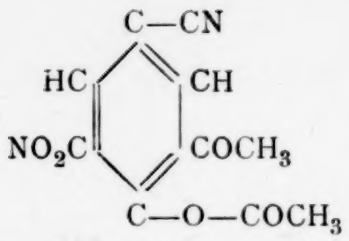
3-Metoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaldehyd (β-Nitrovanillin)

zu bezeichnen ist.

Die angegebene Constitution wird durch folgende Thatsachen erwiesen:

Erstens liefert das Nitrovanillin bei Behandlung mit Hydroxylaminchlorhydrat in glatter Weise ein Oxym, wodurch die Aldehydnatur des Körpers festgestellt erscheint;

zweitens erzeugt das Oxym bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung einen nach der Formel



zusammengesetzten Körper, dem die Bezeichnung

3-Metoxy-4-Acetoxy-5-Nitrobenzonitril

zukommt und welcher bei Einwirkung von wässerigen Alkalien unter Abspaltung von Ammoniak und Essigsäure in

3-Metoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzoësäure (β-Nitrovanillinsäure)

übergeführt wird;

drittens lässt sich die Nitrovanillinsäure mit grösster Leichtigkeit amidiren und liefert eine gut charakterisirte Substanz, die bei Einwirkung von Kaliumnitrit ein Diazoproduct bildet;

viertens endlich gibt das Diazoproduct bei der hydrolytischen Spaltung eine Substanz, die sich als

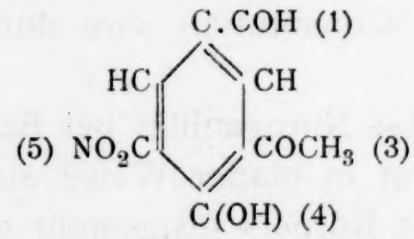
Gallus-3-Methyläthersäure

erwies, zumal dieselbe bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure unter Abspaltung von Jodmethyl Gallussäure entstehen liess.

Durch die Bildung der Gallussäure ist selbstverständlich mit Rücksicht auf die sicher ermittelte Constitution des Vanillins die Stellung der NO_2-Gruppe in meinem Nitrovanillin und in den daraus hergestellten Derivaten vollkommen sichergestellt.

Ich will nun in den folgenden Blättern über die Darstellung und Eigenschaften der einzelnen Producte Näheres mittheilen.

3-Metoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaldehyd (β-Nitrovanillin)



Man erhält diese Verbindung in einer Ausbeute von circa 95%, wenn man nach dem folgenden Verfahren operirt.

10 *g* Vanillin werden in die zur Lösung nothwendige Menge trockenen Äthers eingebracht. In diese Lösung werden unter Abkühlung (circa +10°) tropfenweise 12 cm^3 concentrirter Salpetersäure einfliessen gelassen, welche vorher mit salpetriger Säure völlig gesättigt wurde. Schon während des Eintragens scheidet sich ein fein krystallinischer, gelb gefärbter Körper aus, der sich rasch vermehrt und nach zwölfstündigem Stehen so reichlich ausgefallen ist, dass das Ganze eine dickliche Masse bildet. Nach dieser Zeit wird die Ausscheidung auf ein Saugfilter gebracht, zunächst mit wenig Äther, dann mit kaltem Wasser, in welchem das Product nahezu unlöslich ist, solange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser neutrale Reaction zeigt. Die ätherischen Filtrate liefern nach dem Waschen mit Wasser und dem Abdestilliren noch eine geringe Menge des Nitrokörpers.

Das Rohproduct kann durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig rein und von constantem Schmelzpunkt erhalten werden. Der völlig gereinigte 3-Metoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaldehyd stellt eine licht citronengelb gefärbte, aus feinen Krystallkörnern bestehende Masse dar, welche in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist, etwas leichter von siedendem Alkohol und Äther aufgenommen, leicht aber von Eisessig in der Hitze gelöst wird. Verdünnte wässerige oder kohlensaure Alkalien bringen die Substanz mit intensiv gelbrother Farbe in Lösung. Das Nitrovanillin, sowie alle seine von mir dargestellten Derivate sind geruchlos.

Der Schmelzpunkt liegt bei 172° C. (uncorr.). Für die Analyse habe ich die Substanz bei 100° getrocknet und dabei Zahlen erhalten, welche mit den aus der Formel $C_8H_7(NO_2)O_3$ berechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

I. 0·2543 *g* Substanz gaben 0·4545 *g* CO_2 und 0·0790 *g* H_2O.
II. 0·2070 *g* Substanz gaben 13 cm^3 Stickstoff bei 13° C. und 743·5 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	48·74	—	48·73
H	3·45	—	3·55
N	—	7·25	7·11

Die nach der Zeisel'schen Methode vorgenommene Methoxylbestimmung ergab 16·6% OCH_3, während die Theorie 15·73% erfordert.

Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Vanillin haben A. E. Menke und W. B. Benteley[1] neben einer gegen 300° schmelzenden Substanz Dinitroguajacol ein Product erhalten, welches sie als Nitrovanillin oder als ein Additionsproduct desselben mit Dinitroguajacol bezeichnen, und welches nach ihren Angaben bei 178—179° schmilzt. Mit diesem Körper könnte möglicherweise mein Nitrovanillin, welches den Schmelzpunkt von 172° besitzt, identisch sein. Jedesfalls erfolgt die Bildung des Nitrovanillins nach dem von mir beschriebenen Verfahren in glatterer und quantitativ günstigerer Weise als nach dem von den genannten Autoren eingehaltenen.

Die gegebene Formel des Nitrovanillins habe ich durch die Untersuchung des Kalisalzes und des Acetylproductes verificirt.

Kalisalz. Durch Zugabe einer titrirten alkoholischen Kalilösung zu der Lösung des Nitrovanillins in heissem Alkohol nimmt die letztere eine intensiv gelbrothe Farbe an und scheidet beim Abkühlen eine reichliche Menge des in schönen glänzenden Blättchen krystallisirenden Kalisalzes aus, welche die Farbe des Kaliumbichromats besitzen. Durch Absaugen und Waschen mit kaltem Alkohol konnte das Salz leicht gereinigt werden. Es ist in Wasser, ohne Zersetzung zu erleiden, mit rothgelber Farbe löslich. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab einen Kaligehalt, der mit dem aus der Formel $C_8H_6K(NO_2)O_3$ berechneten übereinstimmt.

In 100 Theilen:

		Berechnet
K	16·77	16·59

Acetylproduct. Schon nach kurzem Erhitzen des Nitrovanillins mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid tritt Lösung ein. Nach dreistündigem Kochen habe ich den Über-

[1] Chem. Centralblatt, 1898, I, S. 1054.

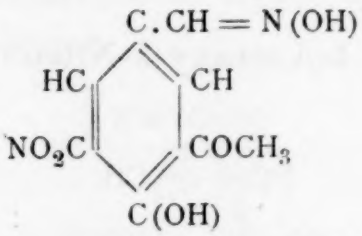
schuss des Anhydrids im Vacuum abdestillirt und einen Rückstand erhalten, der, Anfangs syrupös, bald krystallinisch erstarrte und nach Entfernung der Mutterlauge aus Essigäther umkrystallisirt wurde. Die Lösung des Körpers in Essigäther scheidet beim Abdunsten im Vacuum über Öl matte, lichtgelb gefärbte Krystalle aus, die den Schmelzpunkt von 88° C. (uncorr.) besitzen. Auch in Eisessig ist die Verbindung leicht löslich. Das Acetylproduct ist ziemlich zersetzlich und wird schon bei längerem Erwärmen mit Alkohol unter Abspaltung von Essigsäure in Nitrovanillin rückverwandelt. Die Verbrennung ergab Werthe, welche jedenfalls beweisend dafür sind, dass ein Acetylrest eingetreten und die Verbindung nach der Formel $C_8H_6(OC_2H_3O)(NO_2)O_2$ zusammengesetzt ist.

0·2789 *g* Substanz gaben 0·5091 *g* CO_2 und 0·0903 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

		Berechnet
C	49·78	50·21
H	3·60	3·77

3-Metoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaldoxim.



Versetzt man die wässerige Lösung des Kalisalzes des Nitrovanillins mit der der Gleichung

$$C_8H_6K(NO_2)O_3 + NH_2(OH).HCl = KCl + H_2O + C_8H_8N_2O_5$$

entsprechenden Menge von salzsaurem Hydroxylamin, welches in wenig Wasser gelöst ist, so sondert sich schon in der Kälte eine aus verfilzten Nadeln bestehende Masse so reichlich ab, dass das Ganze breiartig erstarrt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird die Ausscheidung zunächst auf dem Saugfilter mit kaltem Wasser gewaschen und hierauf zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Dadurch erhält man das Oxim in Form eines lockeren Haufwerkes feiner

glänzender Nadeln, welche die Farbe des Schwefelarsens zeigen. Die Verbindung ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich und wird auch von heissem Wasser nur in sehr geringer Menge aufgenommen. In Äther und Alkohol dagegen ist das Oxim leicht löslich. Der Schmelzpunkt desselben liegt zwischen 200 bis 201° C. (uncorr.). Beim Schmelzen findet Zersetzung nicht statt. Die Analysen, welche ich mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommen habe, zeigen, dass dieselbe nach der Formel $C_8H_8(NO_2)NO_3$ constituirt ist.

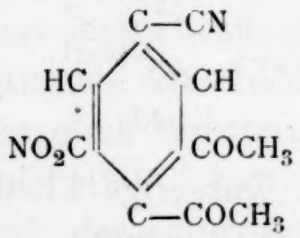
I. 0·2601 *g* Substanz gaben 0·4288 *g* CO_2 und 0·0819 *g* H_2O.
II. 0·2524 *g* Substanz gaben 28·4 *cm*³ Stickstoff bei 15° C. und 759·1 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	44·96	—	45·28
H	3·50	—	3·77
N	—	13·16	13·21

Wie schon Eingangs bemerkt, lässt sich das beschriebene Oxim durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid mit grösster Leichtigkeit in

3-Metoxy-4-Acetoxy-5-Nitrobenzonitril



überführen. Diese Umwandlung wird durch dreistündiges Kochen des Oxims mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid bewerkstelligt. Nach dieser Zeit wird das Anhydrid im Vacuum abdestillirt. Der syrupöse Destillationsrückstand erstarrt sehr bald krystallinisch und wird zur Reinigung in trockenem Äther gelöst. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit trockener Thierkohle entfärbt sich die Flüssigkeit fast vollständig und hinterlässt nach dem Abdunsten eine hellgelb gefärbte, krystallisirte Substanz, die nach Entfernung der Mutterlauge aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Aus der

alkoholischen Lösung scheidet sich beim Verdunsten eine nahezu weisse, krystallinische Masse aus, die, in grösserer Menge betrachtet, einen schwach gelblichen Stich zeigt. Dieselbe besteht unter dem Mikroskop aus schwach glänzenden, tafelförmigen Krystallen, die dem monoklinen System angehören dürften. Das Nitril ist in Äther, Essigäther und Eisessig leicht löslich, schwieriger wird es von Benzol aufgenommen. Der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisirten Verbindung liegt bei 102° C. (uncorr.). Die Analysen der im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Verbindung ergaben Werthe, aus welchen die Formel $C_{10}H_8N_2O_5$ berechnet werden konnte.

I. 0·2754 *g* Substanz gaben 0·5129 *g* CO_2 und 0·0868 *g* H_2O.
II. 0·2070 *g* Substanz gaben 21·5 *cm*³ Stickstoff bei 15·5° C. und 757·1 *mm* Barometerstand.

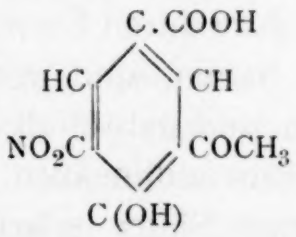
In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	50·79	—	50·85
H	3·50	—	3·39
N	—	12·08	11·86

Die Methoxylbestimmung ergab Zahlen, welche die gegebene Formel bestätigen.

	Gefunden	Berechnet
OCH_3	13·87	13·14

3-Metoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzoësäure (β-Nitrovanillinsäure).



Beim Erhitzen des Nitrils mit concentrirter wässeriger Kalilauge tritt allmälig Lösung des Körpers ein, und findet eine lebhafte Ammoniakentwicklung statt. Nach dreistündigem Kochen ist die letztere vollständig beendet, und man kann nun durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure aus der purpurroth gefärbten Lösung die Nitrovanillinsäure fast quantitativ

ausfällen. Dabei scheidet sich dieselbe in Form undeutlich krystallisirter, gelb gefärbter Flocken aus, die nach dem Absaugen und Waschen zunächst durch Behandeln der siedend heissen, wässerigen Lösung mit Thierkohle und dann durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt wurden. Man erhält auf diese Weise die Verbindung in Form von kleinen Krystallblättchen, die meist rosettenartig angeordnet sind und eine lebhaft citronengelbe Farbe besitzen. Sie sind selbst in heissem Wasser schwer, leicht dagegen in Alkohol löslich. Der Schmelzpunkt der Säure wurde zu 209—210° C. (uncorr.) bestimmt. Beim Schmelzen tritt weder Zersetzung, noch Gasentwickelung ein.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben Werthe, welche mit den für die Nitrovanillinsäure $C_8H_7(NO_2)O_4$ geltenden vollständig übereinstimmen.

I. 0·2690 *g* Substanz gaben 0·4429 *g* CO_2 und 0·0808 *g* H_2O.
II. 0·3114 *g* Substanz gaben 18·8 *cm*³ Stickstoff bei 14° C. und 754·1 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	44·90	—	45·07
H	3·34	—	3·29
N	—	7·04	6·57

F. Tiemann[1] und Matsmoto beschreiben in ihrer Abhandlung über die Abkömmlinge der Dimethylprotocatechusäure und der Vanillinsäure eine Nitroacetvanillinsäure, welche sie aus der Acetvanillinsäure durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure erhalten haben, und welche beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien und darauffolgender Behandlung mit Schwefelsäure eine Nitrovanillinsäure liefert. Mit der von Tiemann beschriebenen Säure scheint mein Nitroproduct aller Wahrscheinlichkeit nach nicht identisch zu sein; denn Tiemann's Säure scheidet sich aus der wässerigen Lösung zunächst in Form von Öltröpfchen ab, die erst allmälig erstarren, während meine Säure aus der heissen wässerigen Lösung

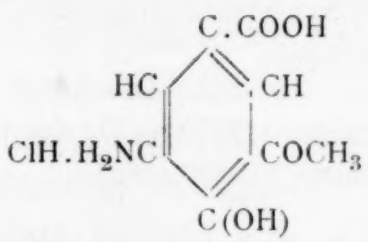
[1] Berl. Ber., IX, S. 944.

direct in Krystallblättchen zur Abscheidung gelangt. Weiters bildet die Nitrovanillinsäure Tiemann's in reinem Zustande weisse glänzende Nadeln, welche sich bei 210° zu zersetzen beginnen, ohne jedoch bei dieser Temperatur zu schmelzen. Die von mir gewonnene Nitrovanillinsäure aber konnte ich immer nur in Form von citronengelb gefärbten Blättchen erhalten, die bei 210° sich ohne die geringste Zersetzung verflüssigten. Demnach dürfte meine Säure als ein Isomeres der Nitrovanillinsäure Tiemann's zu betrachten sein.

Versuche, die ich anstellen wollte, die Vanillinsäure direct zu nitriren, scheiterten an dem Umstande, dass, wie schon Tiemann[1] hervorhebt, die Oxydation des Vanillins zu Vanillinsäure nur in sehr unvollkommener Weise vor sich geht. Ich trachtete, durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, verdünnter Salpetersäure etc. auf Vanillin zur Vanillinsäure zu gelangen, musste jedoch meine Absicht wegen der Unmöglichkeit, grössere Mengen von Vanillinsäure zu erhalten, aufgeben.

Meine β-Nitrovanillinsäure lässt sich mit der grössten Leichtigkeit durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure in das Chlorhydrat der

3-Metoxy-4-Oxy-5-Amidobenzoësäure (β-Amidovanillinsäure)



verwandeln.

Übergiesst man das Gemisch von Nitrovanillinsäure (1 Molekül) und Zinn (3 Sn) mit concentrirter Salzsäure, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction ein. Sowie aber die Flüssigkeit nahezu zum Sieden erhitzt wird, erfolgt lebhafte Einwirkung, und sobald alles Zinn gelöst ist, hat man eine gelblichbraun gefärbte Lösung, die beim Abkühlen reichliche Mengen einer blätterig krystallinischen Zinndoppelverbindung abscheidet. Sowie Vermehrung derselben nicht mehr

[1] Berl. Ber., VIII, S. 1123.

eintritt, wird dieselbe durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt. Die wässerige Lösung des Zinndoppelsalzes zersetzte ich nun mit Schwefelwasserstoff und dampfte das vom Schwefelzinn ablaufende, fast farblose Filtrat im Vacuum zur Krystallisation ein. Beim Stehenlassen der concentrirten Lösung schied sich das Chlorhydrat der Amidovanillinsäure in Form von völlig weissen, glänzenden Krystallschuppen aus, die in Alkohol und Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht löslich sind. Eine geringere Menge der Substanz lässt sich aus den vom Zinndoppelsalze getrennten Laugen gewinnen. Zu diesem Behufe werden dieselben im Vacuum eingedampft, um die Salzsäure zu vertreiben, worauf die wässerige Lösung des Rückstandes in der oben beschriebenen Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Das so aus den Laugen erhaltene Product ist minder rein, kann aber durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther in reinere Formen überführt werden.

Die wiederholt aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirte Verbindung verfärbt sich beim Erhitzen im Capillarrohre bei circa 200°, wird bei weiterem Erhitzen dunkel und schmilzt selbst bei 250° nicht.

Die Analysen der über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergaben Zahlen, die zur Formel $C_8H_7(NH_2)O_4+HCl$ führen.

I. 0·2339 *g* Substanz gaben 0·3770 *g* CO_2 und 0·0905 *g* H_2O.
II. 0·2913 *g* Substanz gaben 0·1930 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	43·96	—	43·74
H	4·30	—	4·56
Cl	—	16·39	16·17

Zur näheren Charakterisirung des beschriebenen Amidoproductes habe ich versucht, eine Acetylverbindung darzustellen. Thatsächlich findet bei mehrstündigem Erhitzen des vorher getrockneten Chlorhydrates mit dem fünffachen Überschusse von Essigsäureanhydrid Lösung der Substanz statt, wobei auch etwas Acetylchlorid entweicht. Nach dem Abdestilliren des

überschüssigen Anhydrids im Vacuum hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der in Essigäther, Xylol, Benzol nahezu unlöslich ist, jedoch von Eisessig und Alkohol aufgenommen wird.

Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich kleine, farblose Kryställchen aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt von 215° C. (uncorr.) zeigten. Dass die Substanz nach der Formel $C_8H_6(OC_2H_3O)(NH.COCH_3)O_3$ zusammengesetzt ist, beweist die Analyse, die ich mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommen habe.

0·2588 *g* Substanz gaben 0·5087 *g* CO_2 und 0·1085 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

		Berechnet
C	53·61	53·93
H	4·66	4·87

Die nach der Methode von Wenzel ausgeführte Acetylbestimmung ergab ein minder gut übereinstimmendes Resultat. Ich erhielt 38% $CO.CH_3$ gegen 32·2% der Theorie. Immerhin gibt aber diese Bestimmung doch eine Bestätigung dafür, dass hier eine Diacetylverbindung der Amidovanillinsäure vorliegt.

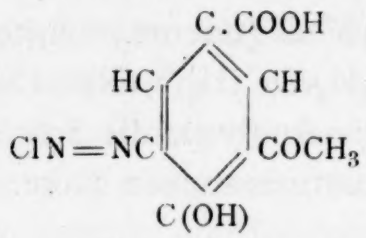
Chloroplatinat. Die Amidovanillinsäure liefert gleich anderen Amidosäuren mit Platinchlorid eine gut krystallisirende Doppelverbindung. Vermischt man die siedend heisse Lösung der Amidovanillinsäure in mässig verdünnter Salzsäure mit heisser Platinchloridlösung, so scheiden sich beim Abkühlen schön goldgelb gefärbte Nadeln aus, die nach dem Erkalten von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit wenig concentrirter Salzsäure gewaschen wurden. Die letzten Spuren der anhaftenden Salzsäure konnten durch Aufbringen der krystallisirten Masse auf eine poröse Platte entfernt werden. Die Platin- und Chlorbestimmung, die ich mit der über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Verbindung vorgenommen habe, erwies, dass dieselbe nach der Formel $(C_8H_7(NH_2)O_4 + HCl)_2 + PtCl_4$ zusammengesetzt ist.

I. 0·2910 *g* Substanz gaben 0·3164 *g* AgCl.
II. 0·2818 *g* Substanz gaben 0·0685 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
Cl.....	—	—	27·48
Pt.....	—	24·31	25·03

3-Metoxy-4-Oxy-Benzoësäure-5-Diazochlorid.



Diese äusserst zersetzliche Verbindung erhält man bei Einhaltung folgender Vorschrift.

Je 5 *g* des früher beschriebenen Amidovanillinsäurechlorhydrates werden in circa 50 cm^3 verdünnter Salzsäure (1:3) gelöst, die Lösung wird, nachdem sie auf 0° abgekühlt ist, tropfenweise mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 1·6 *g* Natriumnitrit versetzt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit dunkel gelbroth, ohne dass eine Gasentwickelung zu beobachten wäre, vorausgesetzt, dass die Temperatur der Lösung während des Eintragens niemals über 0° gestiegen ist. Sobald die Hauptmenge des Nitrits eingetragen ist, beginnt schon die Ausscheidung von feinen, biegsamen Krystallnadeln, die sich so rasch vermehren, dass die ganze Masse schliesslich breiig erstarrt. Nach ein- bis zweistündigem Stehen wird nun das auskrystallisirte Product von der dunklen Mutterlauge durch Absaugen getrennt. Die Hauptmenge des erhaltenen Körpers habe ich, wie ich später beschreiben werde, sofort der Hydrolyse unterworfen, einen Theil jedoch versuchte ich zu reinigen, um eine Analyse vornehmen zu können. Nach einigen Versuchen hat sich gezeigt, dass die Verbindung durch Umkrystallisiren aus kalter concentrirter Salzsäure sich reinigen lässt. Bei längerem Schütteln löst sich das Rohproduct in der Säure auf, und die filtrirte Lösung sondert beim Stehen über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum kleine, schwach glänzende Krystalle aus, die von der Mutterlauge durch Aufstreichen auf eine Thonplatte getrennt werden können. Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer löslich und zersetzt sich schon bei

gelindem Erhitzen; dabei stellt sich Gasentwicklung ein und scheiden sich harzige Flocken aus. Die leichte Zersetzlichkeit der Verbindung ist auch offenbar Ursache, dass die Stickstoffbestimmung, die ich vorgenommen habe, keine scharfen Zahlen lieferte. Doch beweist dieselbe, dass hier der nach der Formel $C_8H_7N_2ClO_4$ zusammengesetzte Diazokörper vorliegt.

0·2382 *g* Substanz gaben 27·8 *cm*³ Stickstoff bei 12·5° C. und 754·8 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

		Berechnet
N	13·73	12·15

Das Diazoproduct habe ich benützt, um die Stellung der NO_2-Gruppe in meinem Nitrovanillin und dessen Derivaten festzustellen, und habe dasselbe zu diesem Zwecke der hydrolytischen Spaltung unterworfen. Die Umsetzung in die entsprechende Oxysäure verläuft in den meisten Fällen nicht sehr glatt; so wird beispielsweise das Diazoproduct beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zum grössten Theile verharzt, und man kann aus dem Reactionsproducte die geringen Mengen der Oxysäure kaum in reine Formen bringen. Nach einigen Versuchen habe ich gefunden, dass sich die Hydrolyse in verhältnissmässig glatter Weise abspielt, wenn man nur kleine Mengen der Diazoverbindung in Arbeit nimmt und dieselben mit Wasser behandelt, dem man die der Gleichung

$$C_8H_7N_2ClO_4 + Na_2CO_3 = C_8H_7NaO_5 + N_2 + NaCl + CO_2$$

entsprechende Menge kohlensauren Natrons zugesetzt hat.

Am zweckmässigsten werden demnach je 5 *g* des Diazoproductes in 200 *g* Wasser vertheilt hierauf mit 2·3 *g* Natriumcarbonat welches in wenig Wasser gelöst ist, versetzt und rasch aufgekocht. Dabei tritt lebhaftes Aufschäumen ein, die Flüssigkeit färbt sich braun und zeigt schliesslich fast neutrale Reaction. Bei Verwendung grösserer Quantitäten des Diazoproductes ist es nicht zu vermeiden, dass eine namhafte Menge der Substanz verharzt wird. Nach beendeter Hydrolyse lässt man die Flüssigkeit erkalten, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt wiederholt mit

Äther aus. Die ätherischen Extracte hinterlassen nach dem Abdestilliren eine krystallinische Masse von bräunlichgelber Farbe, die ausser geringen Mengen humöser Producte zwei krystallisirbare Säuren enthält, die auf folgende Weise getrennt werden konnten:

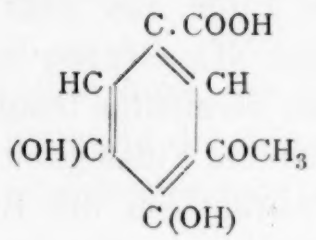
Zunächst wurde die wässerige Lösung der dunkel gefärbten Rohkrystallisation mit sehr geringen Mengen Bleizucker versetzt, wodurch ein braun gefärbter Niederschlag ausfiel; sowie sich der letztere lichter zu färben begann, wurde der Zusatz von Bleizucker unterbrochen. Das von dieser Ausscheidung ablaufende Filtrat besass nun eine sehr helle Farbe und wurde durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, fast ganz farblose Lösung wurde hierauf im Vacuum soweit abdestillirt, dass beim Erkalten die Substanz krystallinisch ausgeschieden wurde. Die von den letzten Mutterlaugen durch Absaugen getrennte Krystallmasse wurde schliesslich in der zur Lösung nöthigen Menge Wassers aufgenommen und solange mit einer concentrirten Bleizuckerlösung versetzt, als sich noch Niederschlag bildete. (Derselbe ist von nahezu rein weisser Farbe.)

Der Bleiniederschlag *(A)* wurde durch Filtriren und Waschen von der Lösung *(B)* getrennt. Die Ausscheidung *A* habe ich in einer grösseren Quantität heissen Wassers vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die farblose, vom Schwefelblei ablaufende, sauer reagirende Flüssigkeit destillirte ich im Vacuum bis zur Trockene ab und erhielt einen krystallinischen, schwach gelblichweiss gefärbten Rückstand, der zunächst in Alkohol aufgelöst wurde. Beim Abdunsten dieser Lösung bildeten sich Krystallkrusten, die endlich nach Entfernung der Mutterlauge in siedendem Xylol aufgenommen wurden. Die vom Ungelöstgebliebenen filtrirte Lösung schied beim Abkühlen kleine, matt glänzende Krystallnadeln ab, die eine schwach gelblichweisse Farbe besassen. Dieselben sind in siedendem Wasser leicht löslich und werden auch von Alkohol und Essigäther aufgenommen. Die wässerige Lösung gibt auf Zusatz einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung eine intensiv bläulichschwarze Färbung, die auf Zusatz von Natriumcarbonatlösung zuerst violett, dann bläulichroth wird. Diese

Reactionen sind sehr ähnlich jenen, welche von Gallussäure hervorgerufen werden. In prägnanter Weise jedoch unterscheidet sich die Verbindung von Gallussäure dadurch, dass sie mit Barytwasser keine Farbreaction zeigt.

Der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisirten Substanz liegt zwischen 199—200° C. (uncorr.). Die Analyse, für welche ich das Product bei 100° getrocknet habe, vor Allem die Methoxylbestimmung, ergaben Zahlen, die unzweifelhaft beweisen, dass dasselbe als

Gallus-3-Methyläthersäure



zu betrachten ist.

I. 0·2456 *g* Substanz gaben 0·4707 *g* CO_2 und 0·1050 *g* H_2O.
II. 0·2238 *g* Substanz gaben 0·2984 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	52·27	—	52·17
H	4·75	—	4·35
OCH_3	—	17·59	16·85

Die angegebene Formel findet dadurch Bestätigung, dass meine Säure bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure bei 127° Jodmethyl abspaltet und quantitativ Gallussäure bildet, welche nach beendeter Einwirkung aus der viel freies Jod enthaltenden Lösung dadurch gewonnen werden kann, dass man zunächst die Lösung zum allergrössten Theile im Ölbade abdestillirt, den Rückstand mit wässeriger schwefeliger Säure bis zur Entfärbung schüttelt und hierauf mit Äther wiederholt extrahirt. Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten eine reichliche Menge eines in feinen Nadeln krystallisirenden Productes, welches nach dem Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle in Form von farblosen, feinen,

glänzenden Nadeln erhalten wird, die bei 230° C. unter Zersetzung schmelzen. (Der Schmelzpunkt der Gallussäure ist zu 222—240° unter Zersetzung angegeben.)

Schon dieser Schmelzpunkt, vor Allem aber der Umstand, dass meine Säure, mit einer verdünnten Eisenchloridlösung versetzt, eine blauschwarze Farbenreaction gibt, sowie die schmutzig blaugrüne Färbung, die durch Zusatz von verdünntem Barytwasser eintritt, beweisen die Identität mit Gallussäure, so dass ich die Ausführung einer Analyse nicht für nöthig hielt.

Durch die Bildung der Gallussäure aus dem Diazoproduct, welches ich in letzter Linie aus dem Nitrovanillin erhalten habe, ist die Stellung der NO_2-Gruppe in letzterem sowohl, wie in der Nitrovanillinsäure zweifellos festgestellt.

Die mit *(B)* bezeichnete Flüssigkeit enthielt Vanillinsäure, welche als zweites Product bei der Behandlung des Diazoproductes mit Wasser entstand. Dieselbe kann sehr leicht in reinem Zustande gewonnen werden, wenn man nach Entfernung des Bleies durch Fällen mit Schwefelwasserstoff das Filtrat im Vacuum abdestillirt und den fast rein weissen Rückstand aus Alkohol und hierauf aus Xylol zweimal umkrystallisirt.

Der Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz lag bei 206° C. (uncorr.). Tiemann gibt den Schmelzpunkt der Säure zu 207° an.

Die Säure gab mit Eisenchlorid keine Farbreaction und lieferte, nach dem Trocknen bei 100° der Analyse unterworfen, Zahlen, welche mit den für die Formel $C_8H_8O_4$ berechneten übereinstimmen.

I. 0·2079 *g* Substanz gaben 0·4303 *g* CO_2 und 0·0893 *g* H_2O.
II. 0·2297 *g* Substanz gaben 0·3189 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	56·45	—	57·14
H	4·77	—	4·76
OCH_3.....	—	18·31	18·45

Endlich habe ich noch die jodwasserstoffhältige Flüssigkeit nach der Methoxylbestimmung abdestillirt und nach

Behandlung mit schwefliger Säure mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt nach dem Verdunsten ein krystallinisches Product, welches die Eisenreaction der Protocatechusäure und auch den Schmelzpunkt von 197° (unter Gasentwicklung) besitzt.

Das Auftreten der Vanillinsäure unter den Zersetzungsproducten der Diazoverbindung erscheint auffallend und könnte wohl nur auf die Art erklärt werden, dass beim Kochen der Lösung des Diazokörpers mit Natriumcarbonat in untergeordneter Menge der N=N-Rest durch die COOH-Gruppe ersetzt wurde und dadurch eine Dicarbonsäure entsteht, welche unter Abspaltung von Kohlensäure schliesslich in Vanillinsäure übergeht.

Die Menge der Vanillinsäure, die bei dieser Reaction gebildet wird, ist gering, während die früher beschriebene Gallus-3-Methyläthersäure in überwiegender Quantität entsteht.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass ich eine Reihe von Versuchen angestellt habe, um das Nitrovanillin in das entsprechende Amidoproduct überzuführen. Diese Versuche haben jedoch wegen der Zersetzlichkeit der entstehenden Producte vorläufig zu keinem abschliessenden Resultate geführt.

Behandelt man das Nitrovanillin mit Zinn und Salzsäure, so tritt beim Erwärmen eine lebhafte Reaction ein; doch gelingt es nicht, das Amidoproduct in grösserer Menge aus der Flüssigkeit zu isoliren, da schon während der Reduction der grösste Theil der Substanz verharzt. Eine geringe Menge allerdings konnte durch Abdestilliren der entzinnten Lösung im Vacuum als eine luftempfindliche Substanz erhalten werden, welche zur Reinigung in wenig Wasser gelöst und durch gasförmige Salzsäure gefällt wurde. Da jedoch eine vollständige Reinigung auf diese Weise nicht erzielt werden konnte, so waren auch die Zahlen, die bei der Analyse erhalten wurden, nicht sehr befriedigend; doch bewiesen sie, dass thatsächlich die Bildung eines Amidovanillins stattgefunden hatte.

Die Chlor- und Methoxylbestimmung ergaben:

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
Cl	16·30	—	17·24
OCH_3	—	16·28	15·27

Bei Behandlung des Nitrovanillins mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung trat ebenfalls Reduction ein. Die Flüssigkeit färbte sich intensiv rothgelb und schied nach dem Abdestilliren und Abdunsten im Vacuum hellgelb gefärbte Krystalle der Zinndoppelverbindung ab. Dieselben sind ausserordentlich zersetzlich. Löst man sie in mässig warmem Wasser auf, so scheidet sich beim Abkühlen eine gallertige, dunkel roth gefärbte Masse ab, die nun weder in Wasser, noch in verdünnten Säuren mehr löslich ist. Wegen dieser leichten Zersetzlichkeit habe ich eine weitere Verfolgung der angegebenen Reaction aufgegeben.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hugo Weidel, der mich bei vorliegender Arbeit auf das Liebenswürdigste mit Rath und That unterstützte, meinen aufrichtigsten Dank abzustatten.

Uber die Einwirkung von Chlor auf die Homologen des Phloroglucins

von

M. Schneider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. April 1899.)

Hlasiwetz und Habermann[1] haben seinerzeit nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Chlor auf eine wässerige Lösung von Phloroglucin Dichloressigsäure gebildet wird. Zinke und Kegel[2] haben diese Versuche wiederholt und gefunden, dass die Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin nicht in so einfacher Weise verläuft. Sie haben durch ihre interessanten Untersuchungen gezeigt, dass der Verlauf des Processes abhängig ist, ob während der Einwirkung des Chlors Wasser gegenwärtig ist oder nicht. Bei der Einwirkung von Chlor auf wasserfreies Phloroglucin, das in Tetrachlorkohlenstoff vertheilt ist, bildet sich zunächst Trichlorphloroglucin, welches weiter zu Hexachlortriketo-R-hexylen verwandelt wird. Dieses Product hat die Eigenschaft, durch Wasser in Kohlensäure, Dichloressigsäure und symmetrisches Tetrachloraceton zerlegt zu werden. Diese beiden Substanzen entstehen denn auch bei Einwirkung von Chlor auf eine wässerige Phloroglucinlösung oder bei Einwirkung von Chlor auf feuchtes Phloroglucin. Zinke hat auch weiter mit seinen Schülern die Einwirkung von Brom auf Phloroglucin studirt und hat einerseits die von Benedikt[3] und Benedikt und Hazura[4]

1 Annalen für Chemie und Pharmacie, 155, S. 133—136.

2 Berl. Ber., XXII, S. 1467—1477.

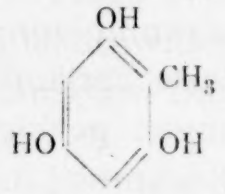
3 Monatshefte für Chemie, 1, 367.

4 Monatshefte für Chemie, VI, 702.

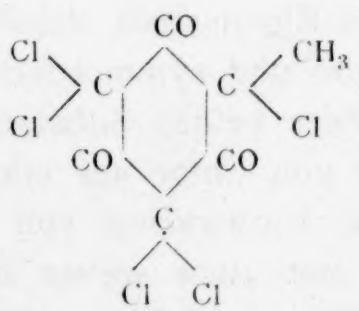
erhaltenen Resultate rectificirt und gefunden, dass die Einwirkung von Brom auf das Phloroglucin in wesentlich complicirterer Weise vor sich geht als die des Chlors.

Die schönen Resultate, die Zinke bei seinen Untersuchungen erhalten hat, liessen es wünschenswerth erscheinen, auch das Verhalten der Homologen des Phloroglucins gegen Halogene, und zwar hauptsächlich gegen Chlor zu untersuchen, um weitere Aufschlüsse über die Reactionsweise zu gewinnen und zu bestimmen, in welcher Art der Eintritt von Methylresten in das Phloroglucin den von Zinke beobachteten Reactionsverlauf beeinflusst.

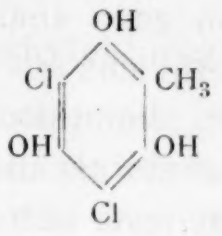
Ich will nun gleich vorausschicken, dass auch bei den Homologen des Phloroglucins die Einwirkung des Chlors, je nachdem bei der Reaction Wasser gegenwärtig ist oder nicht, verschieden verläuft. Bei gänzlicher Ausschliessung desselben verhalten sich das Methyl-, Dimethyl- und Trimethylphloroglucin ganz analog dem Phloroglucin, und zwar wird aus dem Methylphloroglucin



zunächst durch Austritt der Wasserstoffe der Hydroxylgruppen und Anlagerung von Chlor ein R-hexylenderivat von folgender Constitution gebildet

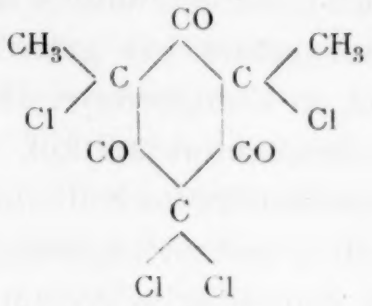


welches als Methylpentachlortriketo-R-hexylen anzusehen ist. Dasselbe kann in analoger Weise wie das Hexachlortriketo-R-hexylen Zinke's durch Einwirkung reducirender Agentien in ein wahres Phloroglucinderivat (Dichlormethylphloroglucin) von der Zusammensetzung

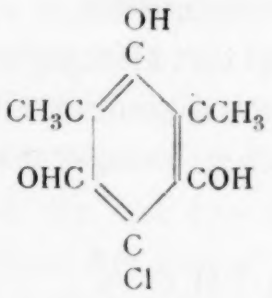


verwandelt werden.

In ähnlicher Weise wird auch das Dimethylphloroglucin durch Chlor bei Ausschluss von Wasser in ein

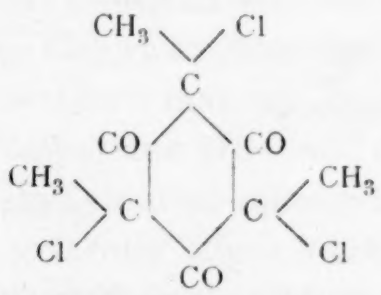


Dimethyltetrachlortriketo-R-hexylen übergeführt, das durch Reductionsmittel in das



Monochlordimethylphloroglucin verwandelt werden kann.

Das Trimethylphloroglucin endlich gibt bei der Behandlung mit Chlor ein nach der Formel



constituirtes Trichlortrimethyltriketo-R-hexylen, welches durch Reduction in glatter Weise Trimethylphloroglucin zurückbildet.

Die Entstehung der aufgezählten Chlorproducte, welche als Derivate der Homologen des Hexamethylens betrachtet

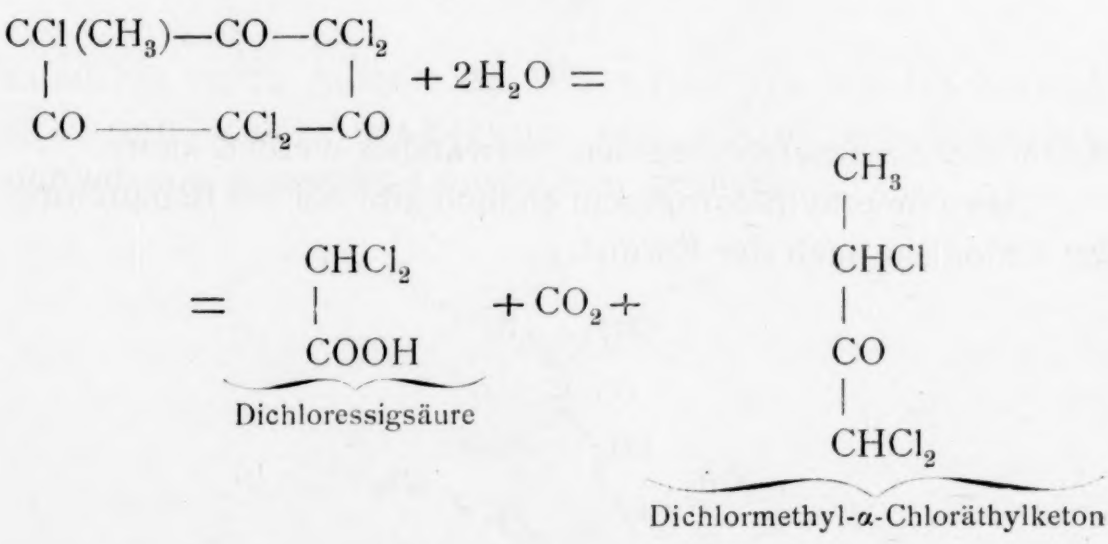
werden können, erfolgt in ganz analoger Weise wie die des gechlorten Triketohexamethylens aus dem Phloroglucin.

Wie zu erwarten war, nimmt die Anzahl der angelagerten Chloratome in dem Masse ab, als die Zahl der in das Phloroglucin eingetretenen Methylreste sich erhöht.

Mit der geringeren Zahl der eingetretenen Chloratome im Zusammenhange steht auch die geringere Zersetzlichkeit, welche die weniger gechlorten Hexamethylenderivate zeigen. Während nach Zinke's Untersuchungen das Hexachlortriketo-R-hexylen mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich leicht in Kohlensäure, Dichloressigsäure und symmetrisches Tetrachloraceton zerfällt, habe ich gefunden, dass das Trimethyltrichlortriketo-R-hexylen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht reagirt, bei höherer Temperatur jedoch in sehr complicirter Weise zerfällt.

Ebenso wird das Dimethyltetrachlortriketo-R-hexylen bei gewöhnlicher Temperatur von Wasser nicht verändert und erst bei der Siedetemperatur angegriffen.

Dem gegenüber zeigt das Methylpentachlor-R-hexylen eine Zersetzung, die im Sinne folgender Gleichung vor sich geht und schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt:



Es zerfällt unter Kohlensäure-Abspaltung in Dichloressigsäure und in ein Chlorproduct, das sich vom Äthylmethylketon ableiten lässt.

Ich will nun über meine Erfahrungen, die ich bei der Untersuchung der gewonnenen Producte gemacht habe, berichten.

I. Methylphloroglucin.

Das Methylphloroglucin, das ich zu meinen Versuchen in Verwendung gezogen habe, wurde aus symmetrischem Trinitrotoluol, beziehungsweise aus salzsaurem Triamidotoluol nach den Angaben von Weidel[1] dargestellt; dasselbe wurde durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt und zeigte den Schmelzpunkt 218° (uncorr.).

Für die Einleitung des Chlors musste das Präparat anhaltend bei 120° C. zur Gewichtsconstanz (um alles Wasser zu entfernen) getrocknet werden.

Je 20 *g* dieses Productes wurden in fein vertheiltem Zustande in 300 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff, der gleichfalls sorgfältig getrocknet wurde, vertheilt. In diese Masse wurde gut getrocknetes Chlor eingeleitet und durch entsprechende Kühlung vorgesorgt, dass Erwärmung nicht eintrat. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung wird das Chlor verbraucht und es tritt allmälig Lösung des in Tetrachlorkohlenstoff suspendirten Methylphloroglucins ein; nach circa 1—2 Stunden mässigt sich die Chlorwasserstoff-Entwicklung und nimmt die Lösung eine grünlichgelbe Färbung an. Nun wird die weitere Zuleitung von Chlor unterbrochen und die mit einem Trockenröhrchen verschlossene Reactionsflasche bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Falls beim Stehen Entfärbung der Flüssigkeit wieder eintritt, wird neuerdings Chlor eingeleitet, und dies muss so oft wiederholt werden, bis die Lösung eine bleibende grünliche Farbe angenommen hat. So wie dieses Stadium erreicht ist, wird durch Einleiten von trockener Luft das überschüssige Chlor und Chlorwasserstoffgas entfernt. Die fast farblose Flüssigkeit destillirt man am besten im Vacuum ab; bei mässig hoher Temperatur (70—80° C.) verflüchtigt sich der Tetrachlorkohlenstoff, und es hinterbleibt im Destillationsgefässe ein lichtgelb gefärbter öliger Rückstand, welcher nach dem Abkühlen zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt.

Da dieses Product zwischen 149—150° C. bei dem Drucke von 26—28 *mm* unzersetzt destillabel ist, gelingt die Reinigung

[1] Monatshefte für Chemie, 19, S. 223.

durch zweimalige Rectification leicht und vollständig. Die Substanz erstarrt dabei in der Vorlage zu einer völlig weissen Krystallmasse, die insbesondere in der Wärme einen eigenthümlichen, entfernt an Kampfer erinnernden Geruch besitzt. Die Ausbeute ist eine glänzende, denn ich erhielt aus 20 *g* Methylphloroglucin 40 *g* des reinen Methylpentachlortriketo-R-hexylens. Dasselbe ist in trockenem Äther, Benzol, Ligroin Tetrachlorkohlenstoff sehr leicht löslich. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt es in prachtvollen, stark glänzenden Tafeln, die den Schmelzpunkt von 50° C. (uncorr.) zeigen. Besonders schöne Krystalle habe ich erhalten, als ich die Lösung in Ligroin im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Öl abdunsten liess. Herr Hofrath v. Lang hatte die Liebenswürdigkeit, dieselben einer krystallographischen Messung zu unterziehen und theilt hierüber Folgendes mit:

»Die Krystalle gehören jedenfalls in das rhombische System; sie bilden nahezu quadratische Prismen (110), die durch die Endflächen (001) geschlossen sind, und deren spitze Kanten durch die Fläche (010) gerade abgestumpft werden. Ganz untergeordnet wurden noch Flächen (011) und (111) beobachtet, aber mit so schlechten Winkeln, dass der Werth der Axe *c* ganz unsicher bleibt. Näherungsweise ist

$$a : b : c = 0{\cdot}949 : 1 : 0{\cdot}577.$$

Die Axe *c* ist erste, die Axe *a* zweite Mittellinie. Der optische Charakter ist positiv.«

Mit Wasser zusammengebracht, erleidet die Substanz eine ziemlich rapid vor sich gehende Zersetzung. Dabei wird sie unter lebhafter Kohlensäureentwicklung in ein schweres, farbloses Öl verwandelt.

Da sich die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum verflüchtigt, so habe ich für die Analyse die aus Ligroin gewonnenen Krystalle einige Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen und mit folgenden Resultaten der Analyse unterworfen:

I. 0·2392 *g* Substanz gaben 0·2552 *g* Kohlensäure und 0·0182 *g* Wasser.
II. 0·4004 *g* Substanz gaben 0·3942 *g* Kohlensäure und 0·03835 *g* Wasser.
III. 0·2589 *g* Substanz gaben 0·2553 *g* Kohlensäure und 0·0198 *g* Wasser.

IV. 0·3243 *g* Substanz gaben 0·7420 *g* Chlorsilber.
V. 0·3310 *g* Substanz gaben 0·7610 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

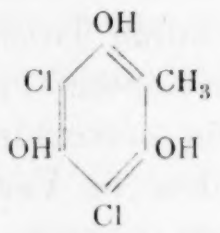
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	26·81	26·85	26·75	—	—
H	0·85	1·06	0·85	—	—
Cl	—	—	—	56·74	56·90

Aus diesen Zahlen rechnet sich die Formel $C_7H_3Cl_5O_3$.
Dieselbe verlangt für 100 Theile:

		Gefunden im Mittel
C	26·87	26·80
H	0·96	0·90
Cl	56·80	56·80

Dass dieses Product als Methylpentachlortriketo-R-hexylen zu betrachten ist, wird durch die Einwirkung von Zinnchlorür und Essigsäure unzweifelhaft bewiesen, wobei in quantitativer Ausbeute

Dichlormethylphloroglucin



im Sinne der Gleichung

$$4\,C_7H_3Cl_5O_3 + 7\,SnCl_2 + 2\,H_2O =$$
$$= C_7H_4Cl_2O_3 + 6\,SnCl_4 + SnO_2 + 2\,HCl$$

entsteht. Die Reaction habe ich unter Einhaltung folgender Bedingungen vorgenommen.

In verdünnte Essigsäure[1] (1 : 5) wird so lange krystallisirtes Zinnchlorür eingegeben, bis eine beträchtliche Menge

[1] Bei der Reduction darf nicht zu concentrirte Essigsäure und darf nicht erwärmt werden, weil sonst tiefer gehende Zersetzungsproducte gebildet werden, die sich durch Dunkelfärbung kenntlich machen.

desselben ungelöst bleibt; hierauf wird unter Abkühlung das fein gepulverte Pentachlorproduct eingetragen, dabei tritt schwache Erwärmung ein und färbt sich die Lösung schwach gelb. Nach circa vierstündigem Stehen war die Reaction beendet, und konnte ich dann das Dichlormethylphloroglucin durch Zugabe von Wasser völlig abscheiden. Der Niederschlag besteht aus kleinen Krystallnadeln und fein vertheiltem Zinnoxyd und wird durch Abfiltriren von der sauren Flüssigkeit getrennt. Nach dem Waschen trocknet man die Masse durch Aufstreichen auf eine poröse Platte und extrahirt sie dann ein- bis zweimal mit Essigäther, wodurch das Zinnoxyd entfernt wird. Nach dem Entfärben der Lösung mit Thierkohle erhält man das Dichlormethylphloroglucin beim langsamen Abdunsten des Essigäthers in farblosen, feinen, lebhaft glänzenden Krystallnadeln, die an feuchter Luft sich sehr rasch rosenroth färben.

Die Substanz ist in Wasser selbst in der Kochhitze kaum löslich, leicht dagegen wird sie von Essigäther, Benzol und Alkohol aufgenommen. Das Dichlormethylphloroglucin enthält Krystallwasser und schmilzt bei 112—113° C. (uncorr.).

Bei circa 130° C. sublimirt ein kleiner Theil in glänzenden Nadeln. Höher erhitzt, tritt unter Braunfärbung Zersetzung ein. Da das Krystallwasser durch Trocknen über Schwefelsäure nicht zu entfernen ist, bei höherer Temperatur aber bei Gegenwart von Luft allzu leicht Zersetzung eintritt, so musste die Entwässerung der Substanz im Vacuum bei der Temperatur von 50° C. vorgenommen werden. Um dabei Gewichtsconstanz zu erreichen, ist es nothwendig, das Erhitzen durch circa 24 Stunden vorzunehmen. Das so vom Krystallwasser befreite Dichlormethylphloroglucin hat einen wesentlich höheren Schmelzpunkt 133—134° C. (uncorr.). Die Analyse ergab Werthe, welche mit den aus der Formel $C_7H_6O_3Cl_2$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

I. 0·2857 *g* Substanz gaben 0·4221 *g* Kohlensäure und 0·0686 *g* Wasser.
II. 0·1666 *g* Substanz gaben 0·2458 *g* Kohlensäure und 0·0436 *g* Wasser.
III. 0·1868 *g* Substanz gaben 0·2544 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_6O_3Cl_2$
	I	II	III	
C	40·29	40·24	—	40·19
H	2·66	2·70	—	2·87
Cl	—	—	33·70	33·97

Die Krystallwasserbestimmung ergab, dass die Substanz 3 Moleküle Krystallwasser enthält.

0·2186 *g* Substanz verloren nach dem Trocknen 0·0450 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_3Cl_2 + 3H_2O$
20·59	20·53

Die Überführung des Pentachlorproductes in Dichlormethylphloroglucin wird, wie es scheint, nicht nur durch Zinnchlorür, sondern auch durch andere reducirend wirkende Substanzen herbeigeführt. Übergiesst man z. B. das fein gepulverte Chlorproduct mit einer mässig concentrirten Jodkaliumlösung, so tritt Jodabscheidung ein, und es hinterbleibt nach dem Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff eine Substanz, die die äusseren Eigenschaften des Dichlormethylphloroglucins besitzt. Die Umsetzung würde im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen:

$$C_7H_3O_3Cl_5 + 2KJ = 2KCl + 2J + C_7H_6Cl_2O_3;$$

Diese Reaction ist demnach völlig analog jener, die bei der Einwirkung von Jodkalium auf Hexachlortriketo-R-hexylen erfolgt. Die angegebene Constitution des Dichlormethylphloroglucins erscheint durch die Thatsache bestätigt, dass dasselbe bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid quantitativ in ein Triacetylderivat übergeführt wird.

Triacetyl-Dichlormethylphloroglucin.

Die Darstellung desselben führt man in der Weise durch, dass man das Dichlormethylphloroglucin in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid löst, etwas frisch geschmolzenes essigsaures Natrium zusetzt und das Ganze 1—2 Stunden lang im Ölbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestilliren des

überschüssigen Anhydrides im Vacuum resultirt eine Krystallmasse, die nach dem Behandeln mit kaltem Wasser das Triacetylderivat in Form gelb gefärbter unlöslicher Krystallblättchen abscheidet. Durch Umkrystallisiren derselben aus Benzol kann die Substanz am leichtesten von den färbenden Bestandtheilen getrennt werden. Zur weiteren Reinigung habe ich die vorgereinigte Krystallmasse durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigsäure gereinigt. Das Triacetylproduct bildet so dargestellt ein lockeres Haufwerk von glänzenden farblosen Krystallblättchen, die einen Schmelzpunkt von 166° C. (uncorr.) besitzen. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, wird von Alkohol in der Wärme dagegen leicht aufgenommen. Äther und Benzol lösen die Substanz nur schwierig auf. Für die Analyse habe ich das Acetylproduct über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht. Die Zahlen, vor Allem aber die Acetylbestimmung, die ich nach der Methode von Wenzel ausgeführt habe, beweisen, dass die Substanz ein nach der Formel $C_7H_3Cl_2(OCOCH_3)_3$ zusammengesetztes Triacetyl-Dichlormethylphloroglucin ist.

I. 0·2410 *g* Substanz gaben 0·4113 *g* Kohlensäure und 0·7738 *g* Wasser.
II. 0·3118 *g* Substanz gaben 0·5320 *g* Kohlensäure und 0·1018 *g* Wasser.
III. 0·28305 *g* Substanz gaben 0·2410 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_3Cl_2(OCOCH_3)_3$
	I	II	III	
C	46·54	46·52	—	46·50
H	3·56	3·63	—	3·57
Cl	—	—	21·12	21·19

Die Acetylbestimmung ergab:

I. 0·2740 *g* Substanz neutralisiren 24·6 cm^3 Zehntelnormal-Kalilauge; dies entspricht 0·10578 *g* Acetyl.
II. 0·1761 *g* Substanz neutralisiren 16·1 cm^3 Zehntelnormal-Kalilauge; dies entspricht 0·06935 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für Triacetyl
	I	II	
C_2H_3O	38·97	38·34	38·50

Einwirkung von Wasser auf das Methylpentachlortriketo-R-hexylen.

Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, zersetzt sich das Pentachlorproduct bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser (1 : 4). Dabei stellt sich ziemlich reichliche und lebhafte Kohlensäureentwicklung ein, und in dem Masse, als die Zersetzung vor sich geht, verflüssigt sich das Methylpentachlortriketo-R-hexylen. Nach 4—5 Stunden erhält man endlich eine stark sauer reagirende wässerige Lösung, in welcher ein schweres, farbloses, penetrant riechendes Öl abgeschieden ist. Ohne erst das Öl von der wässerigen Flüssigkeit zu trennen, habe ich so lange aufgeschlämmten kohlensauren Kalk unter fortwährendem Schütteln eingetragen, bis die Reaction neutral war. Hierauf trennt man die wässerige kalkhältige Lösung *(a* durch Behandlung mit Äther von dem öligen Zersetzungsproducte *(b)*. Dasselbe hinterbleibt nach dem Abdunsten des Äthers als ein farbloses, die Schleimhäute stark reizendes öliges Liquidum, das durch wiederholtes Rectificiren im partiellen Vacuum sich leicht reinigen lässt. Die Verbindung siedet bei einem Drucke von 25—26 *mm* bei 72—74° C. (uncorr.). Selbst beim Abkühlen auf —20° ist sie nicht zur Krystallisation zu bringen. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, wird aber von Äther, Benzol, Ligroin leicht aufgenommen. Beim Schütteln mit Natriumbisulfit tritt die Bildung eines Doppelsalzes nicht ein. Die Verbrennung und Chlorbestimmung, welche ich nach der Methode von Kekulé (Reduction der verdünnten alkoholischen Lösung mit chemisch reinem Natriumamalgam) ausführte, ergaben Zahlen, aus welchen sich die Formel $C_4Cl_3H_5O$ rechnen lässt.

I. 0·2811 *g* Substanz gaben 0·2800 *g* Kohlensäure und 0·0694 *g* Wasser.
II. 0·5880 *g* Substanz gaben 0·5850 *g* Kohlensäure und 0·1541 *g* Wasser.
III. 0·2452 *g* Substanz gaben 0·5970 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_4Cl_3H_5O$
	I	II	III	
C	27·17	27·13	—	27·33
H	2·74	2·91	—	2·84
Cl	—	—	60·40	60·69

Die mit *(a)* bezeichnete Flüssigkeit wurde nach dem Abfiltriren des überschüssigen kohlensauren Kalkes auf dem Wasserbade eingedampft; es hinterblieb eine schwach gelb gefärbte, gummiartige, sehr hygroskopische Masse, die sich leicht in Alkohol (95%) löst. Die alkoholische Lösung liefert nach dem Entfärben mit Thierkohle, entsprechend concentrirt, beim langen Stehen über Schwefelsäure eine aus vavellitförmig angeordneten feinen Nadeln bestehende Krystallmasse. Die Löslichkeitsverhältnisse, hauptsächlich aber das Aussehen der Krystalle, machten es wahrscheinlich, dass das Product als dichloressigsaures Calcium anzusprechen ist. Thatsächlich ergaben die Kalk- und Chlorbestimmung, sowie auch die Krystallwasserbestimmung Werthe, die mit den aus der Formel $(CHCl_2COO)_2Ca$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen, so zwar, dass an der Identität der Substanz nicht gezweifelt werden konnte.

Zur Kalk- und Chlorbestimmung wurde die Substanz bei 130° C. zur Gewichtsconstanz gebracht.

I. 0·5680 *g* Substanz gaben 0·1070 *g* Calciumoxyd.
II. 0·5680 *g* Substanz gaben 0·1090 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(CHCl_2COO)_2Ca$
	I	II	
Ca	13·45	—	13·42
Cl.....	—	47·60	47·65

Die Krystallwasserbestimmung ergab die für 3 Moleküle Wasser entsprechenden Zahlen.

0·3200 *g* Substanz verloren 0·0049 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	15·31	15·33

Der Zerfall des Pentachlorproductes erfolgt quantitativ, und ich konnte leicht grössere Quantitäten des gechlorten Ketons, welches mit Rücksicht auf sein Entstehen unbedingt als Dichlormethyl-α-Chloräthylketon zu betrachten ist, dar-

stellen. Allein die Verbindung ist so labil, dass ich wenigstens vorläufig charakterisirbare Umsetzungsproducte desselben nicht erhalten konnte. Mit Phenylhydrazin reagirt das gechlorte Keton selbst in sehr verdünnter Lösung äusserst heftig und liefert nur eine harzige Masse, aus der es mir nicht gelang, ein krystallisirtes Hydrazon darzustellen.

Wird das in grosser Menge Wasser vertheilte Keton mit 1% Natriumamalgam geschüttelt, so verschwindet allmälig der penetrante und stechende Geruch desselben, und man erhält schliesslich eine Flüssigkeit, die einen süsslichen, alkoholischen Geruch besitzt. Es gelang mir jedoch nicht, das Reductionsproduct, welches wahrscheinlich als secundärer Butylalkohol anzusehen ist, aus der grossen Flüssigkeitsmenge abzuscheiden. Gegen alkalisch reagirende Körper ist das Dichlormethyl-α-Chloräthylketon sehr empfindlich, färbt sich mit denselben rothbraun und wird in sehr complicirter Weise zersetzt.

Wie ich gleich anfangs erwähnt habe, muss die Einwirkung von Chlor auf das Methylphloroglucin, um einen glatten Verlauf der Reaction herbeizuführen, in völlig trockenem Zustande verwendet werden. Krystallwasserhältiges oder feuchtes Methylphloroglucin gibt beim Einleiten von Chlor neben dem Pentachlorproduct ein zweites nicht destillabeles Product, welches nach folgendem Verfahren gewonnen werden kann. Wird das in Tetrachlorkohlenstoff fein vertheilte wasserhaltige Präparat mit Chlor behandelt, und zwar in derselben Weise, wie ich es schon früher angegeben habe, so erhält man nach dem Abdestilliren des Tetrachlorkohlenstoffes ebenfalls eine Krystallmasse, die jedoch in kaltem Benzol nicht völlig löslich ist. Der unlösliche, nicht destillirbare Antheil besteht vorwiegend aus dem zweiten Zersetzungsproducte, das circa $^1/_{10}$ der gesammten Masse ausmacht. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Benzol erhält man die Verbindung endlich rein. Dieselbe hat den constanten, bei 216° C. (uncorr.) liegenden Schmelzpunkt. Durch langsames Abdunsten der Benzollösung erhält man farblose, glänzende Krystalle von beträchtlicher Grösse. Dieselben hat Herr Hofrath v. Lang einer krystallographischen Messung unterzogen und theilt hierüber Folgendes mit:

»Die nadelförmigen Krystalle sind ganz zerklüftet und ihre Enden vollkommen unbestimmt. Dieselben sind Prismen von ungefähr 91°, deren spitze Kanten gerade abgestumpft zu sein scheinen. Da die Krystalle opak sind, so konnte nur an ganz dünnen Schichten constatirt werden, dass sie doppelt brechend sind.«

I. 0·3560 *g* Substanz gaben 0·3900 *g* Kohlensäure und 0·0423 *g* Wasser.
II. 0·2400 *g* Substanz gaben 0·2600 *g* Kohlensäure und 0·0272 *g* Wasser.
III. 0·3300 *g* Substanz gaben 0·7070 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	III
C	29·87	29·55	—
H	1·32	1·26	—
Cl	—	—	53·10

Aus diesen Zahlen rechnet sich die Formel $C_5H_3Cl_3O_2$.
Dieselbe fordert für 100 Theile:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_5H_3Cl_3O_2$
C	29·71	29·77
H	1·26	1·49
Cl	53·10	52·85

Die angenommene Formel habe ich durch die Bestimmung des Moleculargewichtes mit Hilfe des Depressimeters controlirt. Als Lösungsmittel wurde Phenol verwendet.

0·2415 *g* Substanz, in 18·0355 *g* Phenol gelöst, gaben eine Depression von 0·4°.

	Gefunden	Berechnet
Moleculargewicht	230	201·5

Die Verbindung wird schon beim Überschichten mit ganz verdünnter Kalilauge unter Braunfärbung total zersetzt. In Wasser ist die Substanz nicht löslich und wird durch dieses auch in hoher Temperatur nicht verändert.

Die Verbindung kann möglicherweise als ein nach der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3—CCl—CO \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad CO—CCl_2 \end{array}$$

zusammengesetztes Tetramethylenderivat betrachtet werden. Spaltungen, welche diese Ansicht rechtfertigen würden, war ich nicht in der Lage zu ermitteln, da das mir zur Verfügung stehende Material für eine ausgedehnte Untersuchung nicht hinreichend war. Die Bildung von Pentamethylenderivaten ist von Zinke und Küster (bei der Einwirkung von Brom auf Brenzcatechin) beobachtet worden, und es wäre immerhin möglich, dass aus dem Phloroglucin bei Einwirkung der Halogene in Gegenwart von Wasser Pentamethylenderivate entstehen, aus welchen dann durch weiteren Zerfall Tetramethylenderivate entstehen können.

II. Dimethylphloroglucin.

Das Dimethylphloroglucin habe ich aus *s*-Triamido-*m*-Xylol durch Hydrolyse in der von Weidel und Wenzel beschriebenen Art dargestellt. Für die Einwirkung von Chlor auf das Präparat wurde dasselbe aus Xylol umkrystallisirt und bei 100° zur Gewichtsconstanz gebracht. Die Substanz wurde in der zehnfachen Menge Tetrachlorkohlenstoff vertheilt und mit trockenem Chlor behandelt. Es treten die früher beim Methylphloroglucin beschriebenen Erscheinungen ein. Nach zweitägigem Stehen wird die Reactionsmasse aufgearbeitet. Nach dem Abdestilliren des Tetrachlorkohlenstoffes im Vacuum hinterbleibt ein schweres Öl, das nach dem Abkühlen zu einer gelblich gefärbten Krystallmasse erstarrt. Dieselbe ist sehr leicht löslich in Ligroin und Benzol. Aus den Lösungen scheiden sich beim Abdunsten Krystalle von Dimethyltetrachlortriketo-R-hexylen ab, die jedoch noch eine schwach gelbliche Färbung haben. Durch Destillation unter vermindertem Druck (26 bis 28 *mm*) bei 149—150° C. (uncorr.) kann die Substanz leicht und völlig gereinigt werden. Das farblose Destillat erstarrt zu einer blätterigen krystallinischen Masse, die den Schmelzpunkt von 44° C. (uncorr.) besitzt. Beim allmäligen Abdunsten einer Lösung der Substanz in Ligroin erhält man grosse glashelle

Krystalltafeln, die einen intensiv kampferartigen Geruch besitzen. Die Messung derselben hat Herr Hofrath v. Lang gleichfalls vorgenommen und berichtet hierüber Folgendes:

»Diese Verbindung gehört in das monoklinische System; ihre grossen, aber nicht guten Krystalle sind Combinationen eines nahezu rechtwinkligen Prismas (110), der Endfläche (001) und des Pinakoids (010), das die spitzen Seitenkanten des Prismas gerade abstumpft. Die Prismaflächen sind mitunter sehr wenig entwickelt. Da keine weiteren Flächen beobachtet wurden, bleibt das Axenverhältniss theilweise unbestimmt. Den approximativen Messungen an den genannten Formen entspricht

$$a : b = 0{\cdot}9969 : 1; \quad ac = 107° 50'.$$

Das Prisma hat dieselben Winkel wie beim Methylpentachlortriketo-R-hexylen, aber auch die optischen Verhältnisse zeigen eine gewisse Ähnlichkeit, indem die Axenebene hier ebenfalls parallel der Fläche (010) (Symmetrieebene) ist. Auch der optische Charakter ist positiv, doch steht die erste Mittellinie nahezu senkrecht auf der Fläche (001), was den monoklinischen Charakter beweist.«

Das Dimethyltetrachlortriketo-R-hexylen ist auch in Äther und Essigäther löslich. Alkohol nimmt die Verbindung zwar auf, scheint dieselbe aber partiell zu zersetzen. Wasser verändert die Substanz beim längeren Stehen, ohne sie zu lösen.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben Zahlen, die mit der Formel $C_8H_6Cl_4O_3$ in vollkommener Übereinstimmung stehen.

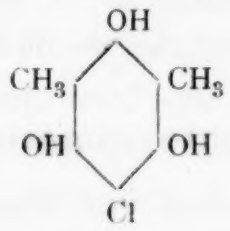
I ·2309 *g* Substanz gaben 0·2761 *g* Kohlensäure und 0·0410 *g* Wasser
II. 0·4100 *g* Substanz gaben 0·4915 *g* Kohlensäure und 0·0738 *g* Wasser.
III. 0·2320 *g* Substanz gaben 0·4584 *g* Chlorsilber.
IV. 0·3300 *g* Substanz gaben 0·6472 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_8H_6Cl_4O_3$
	I	II	III	IV	
C	32·62	32·70	—	—	32·87
H	1·97	2·00	—	—	2·05
Cl.....	—	—	49·00	48·60	48·62

Die für das Dimethyltetrachlortriketo-R-hexylen angenommene Constitutionsformel erscheint durch die Überführbarkeit desselben in

Monochlordimethylphloroglucin



bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Essigsäure bewiesen zu sein. Diese Umsetzung lässt sich durch die folgende Gleichung zum Ausdrucke bringen:

$$4C_8H_6Cl_4O_3 + 7SnCl_2 + 2H_2O =$$
$$= 4C_8H_7ClO_3 + 6SnCl_4 + SnO_2 + 2HCl.$$

Den Versuch habe ich analog wie jenen, den ich beim Dichlormethylphloroglucin beschrieben habe, vorgenommen. Nach dem Eintragen des fein gepulverten Tetrachlorproductes in die mit Zinnchlorür übersättigte verdünnte Essigsäure vollzieht sich die Umsetzung nach sehr kurzer Zeit. Die entstandene krystallinische Ausscheidung wird wieder nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt und hierauf vom Zinnoxyd durch Lösen in Tetrachlorkohlenstoff getrennt. Man reinigt das Dimethylmonochlorphloroglucin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform. So dargestellt bildet es eine aus feinen verfilzten Nadeln bestehende geruchlose Krystallmasse, die den constanten, bei 160—161° C. (uncorr.) liegenden Schmelzpunkt besitzt. Die Substanz ist auch in den gewöhnlichen Solventien, wie Alkohol, Äther, ziemlich leicht, in Wasser aber nahezu unlöslich. Die Ausbeute von Dimethylmonochlorphloroglucin ist fast gleich der theoretischen. Die Analysen ergaben die folgenden, mit der Formel $C_8H_9ClO_3$ übereinstimmenden Werthe:

I. 0·1516 *g* Substanz gaben 0·2840 *g* Kohlensäure und 0·0681 *g* Wasser.
II. 0·1948 *g* Substanz gaben 0·3650 *g* Kohlensäure und 0·0788 *g* Wasser.
III. 0·2410 *g* Substanz gaben 0·1810 *g* Chlorsilber.
IV. 0·3500 *g* Substanz gaben 0·2620 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_8H_9ClO_3$
	I	II	III	IV	
C	51·09	51·10	—	—	50·94
H	4·98	4·50	—	—	4·77
Cl.....	—	—	18·60	18·60	18·83

Triacetylmonochlordimethylphloroglucin.

Durch die Einwirkung von essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf das Dimethylmonochlorphloroglucin lässt sich in fast quantitativer Ausbeute ein Acetylderivat darstellen, ein Beweis, dass in der Substanz 3 Hydroxylgruppen vorhanden sind. Das rohe Acetylproduct kann zu seiner Reinigung am zweckmässigsten zunächst aus Essigäther und dann wiederholt aus Essigsäure umkrystallisirt werden. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet sich dasselbe in wasserhellen Krystallen ab, die den constanten Schmelzpunkt von 170° C. (uncorr.) zeigen.

Die Analysen, insbesondere die nach der Methode Wenzel vorgenommene Acetylbestimmung, beweisen, dass ihm die gegebene Zusammensetzung zuzuschreiben ist.

I. 0·4200 *g* Substanz gaben 0·8210 *g* Kohlensäure und 0·1744 *g* Wasser.
II. 0·3700 *g* Substanz gaben 0·1690 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	53·30	—	53·45
H	4·60	—	4·76
Cl.....	—	11·30	11·28

Die Acetylbestimmung ergab:

0·2200 *g* Substanz neutralisiren 21 cm^3 zehntelnormale Kalilauge; dies entspricht 0·0903 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

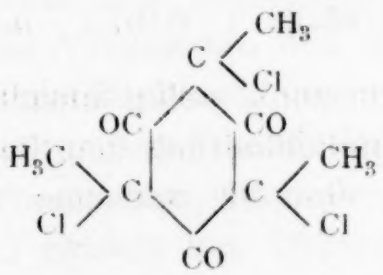
	Gefunden	Berechnet
C_2H_3O.....	41·04	41·01

Während das früher beschriebene Pentachlortriketomethyl-R-hexylen mit Wasser nach sehr kurzer Zeit unter Kohlensäureentwicklung zersetzt wird, ist das Tetrachlordimethyltriketo-R-hexylen wesentlich widerstandsfähiger. Übergiesst man das fein gepulverte Chlorproduct mit Wasser, so tritt selbst nach längerem Stehen eine Gasentwicklung nicht ein. Erst nach einigen Tagen wird die Masse ölig und scheint sich zu verändern. In der Wärme findet die Zersetzung rascher statt. Das Wasser zeigt schon nach kurzer Zeit saure Reaction. Es stellt sich eine träge Kohlensäureentwicklung ein. Das Ende der Umsetzung lässt sich aber nicht beobachten, da in der öligen Masse noch immer namhafte Quantitäten des unzersetzten Tetrachlorproductes vorhanden sind. Als ich, um die Reaction zum Abschlusse zu bringen, im Einschlussrohr auf 120—150° erhitzte, verschwand allmälig das Öl, und es resultirte eine stark saure Flüssigkeit, in welcher eine harzige braune Masse suspendirt war. Beim Öffnen konnte starker Druck constatirt werden. Die sauer reagirende wässerige Lösung enthält Chlorwasserstoffsäure und hat einen penetranten Geruch. Die nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk erhaltene Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen eine firnissartige, weingelb gefärbte Masse, aus der charakteristische Verbindungen sich nicht isoliren liessen. Dichloressigsaurer Kalk war in der Masse nicht vorhanden. Vorläufig konnte über die weiteren Zersetzungen des Tetrachlorproductes nichts ermittelt werden.

III. Trimethylphloroglucin.

Das trockene Trimethylphloroglucin chlort sich ausserordentlich rasch und liefert in quantitativer Ausbeute das

Trichlortrimethyltriketo-R-hexylen



Das vollkommen reine, aus Triamidomesitylen durch Hydrolyse dargestellte Trimethylphloroglucin wurde in der 10fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff vertheilt und löst sich beim Einleiten schon nach sehr kurzer Zeit unter lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung auf. Die Chlorung ist schon nach einigen Stunden vollendet, und man erhält nach dem Verflüchtigen des Chlorwasserstoffes und des Chlors mittelst trockener Luft eine farblose Flüssigkeit, die nach dem Abdestilliren des Tetrachlorkohlenstoffes im Vacuum fast reines Trichlortrimethyltriketo-R-hexylen hinterlässt. Dasselbe wurde durch Destillation im Vacuum gereinigt. Es siedet bei vermindertem Druck (26—28 *mm*) bei 141° C. (uncorr.). Die Dämpfe condensiren sich zu einem farblosen Öl, das nach dem Abkühlen eine schwach gelblichweisse, strahlige Krystallmasse darstellt, deren Schmelzpunkt zwischen 49—50° C. (uncorr.) liegt. Die Verbindung ist in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äther, Ligroin namentlich in der Wärme leicht löslich. In besonders schönen Krystallen wird das Trichlorproduct gewonnen, wenn man die kalt gesättigte Lösung desselben in Ligroin im Vacuum langsam verdunsten lässt. Die Krystalle sind tafelförmig, völlig farblos, durchsichtig und erreichen nicht selten eine beträchtliche Grösse. Herr Hofrath v. Lang hat über die krystallographischen Verhältnisse Folgendes ermittelt:

»Die Krystalle gehören in das monoklinische System. Das nahezu quadratische Prisma (110) ist geschlossen durch die Endfläche (001), seine spitzen Kanten sind zugeschärft durch ein zweites Prisma (120) und durch die Fläche (010), welche mitunter sehr ausgedehnt ist. An den Kanten wurden untergeordnete Abstumpfungen beobachtet, welche vielleicht den Flächen (101), (111), (121) entsprechen, wenn sie überhaupt als Flächen betrachtet werden können. In den Elementen

$$a : b : c = 1{\cdot}0007 : 1 : 0{\cdot}975, \quad ac = 107° 25'$$

bleibt daher der Werth von c völlig unsicher. Auch hier zeigt sich im Prisma die Ähnlichkeit mit dem Pentachlor- und Tetrachlorproduct, ebenso sind die optischen Verhältnisse nahezu dieselben.«

Die Analysen ergaben die mit der Formel $C_9H_9O_3Cl_3$ übereinstimmenden Werthe.

I. 0·2890 *g* Substanz gaben 0·4225 *g* Kohlensäure und 0·0877 *g* Wasser.
II. 0·3177 *g* Substanz gaben 0·5021 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_9O_3Cl_3$
	I	II	
C	39·84	—	39·77
H	3·37	—	3·31
Cl	—	39·25	39·23

Einwirkung von Zinnchlorür in essigsaurer Lösung auf Trimethyltrichlortriketo-R-hexylen.

Entsprechend dem Verlaufe der Einwirkung dieser Reagentien auf das Pentachlorproduct, welches Dichlormethylphloroglucin bildet, und dem Tetrachlorproduct, welches Monochlordimethylphloroglucin bildet, war zu erwarten, dass das Trimethyltrichlortriketo-R-hexylen rückverwandelt wird in das Trimethylphloroglucin, und dadurch war selbstverständlich ein stringenter Beweis für die gegebenen Constitutionsformeln des Dichlormethyl- und Monochlordimethylphloroglucins gegeben. Die ausgesprochene Vermuthung hat sich auch vollständig bestätigt, zumal das Trimethyltrichlortriketo-R-hexylen in glatter Weise in Trimethylphloroglucin übergeführt wird, wenn man das Chlorproduct in der früher beschriebenen Weise mit der zinnchlorürhältigen Essigsäure übergiesst. Da aber eine Abscheidung des Trimethylphloroglucins, seiner Löslichkeit in Wasser wegen, nicht eintritt, so habe ich die Lösung nach beendeter Einwirkung mit einer gesättigten Natriumcarbonatlösung in der Hitze genau neutralisirt. Die von den ausgeschiedenen Zinnoxyden abfiltrirte Flüssigkeit gibt nach dem Ausschütteln mit Äther das Trimethylphloroglucin an denselben ab. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt ein rein weisser krystallinischer Rückstand, der nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser reines Trimethylphloroglucin liefert, das nach dem Trocknen den Schmelzpunkt von 184° C. (uncorr.) gezeigt hat. Obgleich schon durch den

Schmelzpunkt und die charakteristische Eisenreaction festgestellt war, dass das Reactionsproduct Trimethylphloroglucin ist, habe ich es dennoch nicht unterlassen, die Verbindung zu analysiren, wobei die auf die Formel $C_9H_{12}O_3$ stimmenden Werthe erhalten wurden. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0·1350 *g* Substanz gaben 0·3180 *g* Kohlensäure und 0·0860 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	64·24	64·28
H	7·07	7·14

0·2138 *g* Substanz verloren 0·05173 *g* Wasser beim Trocknen.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet
24·20	24·32

Das Trimethyltrichlortriketo-R-hexylen ist gegen kaltes Wasser vollkommen beständig, und auch in der Hitze wird nur eine partielle Zersetzung herbeigeführt. Beim Erhitzen auf circa 150° im Einschlussrohre wird das Chlorproduct gelöst und zersetzt. Die wässerige Lösung, in welcher geringe Quantitäten von humösen Substanzen enthalten waren, zeigt stark saure Reaction und lässt der Geruch auf das Vorhandensein von Brenztraubensäure schliessen. Nach dem Neutralisiren mit Calciumcarbonat erhält man eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die während des Eindampfens harzige Massen abscheidet, aus welchen charakteristische Producte nicht gewonnen werden konnten.

In verdünnter Kalilauge löst sich das Trichlorproduct nach einiger Zeit mit braungelber Farbe völlig auf. Beim Ansäuern dieser Lösung entweicht Kohlensäure und findet die Abscheidung eines weissen krystallinischen Niederschlages statt. Diese Ausscheidung ist in Äther löslich und wird in Form weisser feiner Krystallblättchen erhalten. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 142—143° C. Die Substanz selbst konnte der

Analyse nicht unterzogen werden, da dieselbe sogar im Vacuum über Schwefelsäure sich in eine dickflüssige zähe Masse verwandelt, die in verdünnter Kalilauge nicht mehr löslich ist. Nach diesem Verhalten dürfte die Substanz vielleicht als eine lactonartig constituirte Verbindung anzusehen sein.

Ich beabsichtige, weitere Mittheilungen über dieses Zersetzungsproduct und auch über die Spaltungsproducte der gechlorten Methyl-, Dimethyl- und Trimethyltriketo-R-hexylen in nächster Zeit zu geben.

Schliesslich sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Weidel für die Liebenswürdigkeit, mit der er mich bei Ausführung meiner Arbeit mit Rath und That zu unterstützen die Güte hatte, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Über Pseudocinchonin und das Verhalten von Hydrochlorcinchonin

von

F. v. Arlt.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1899.)

Die chlorhältigen Basen, die Zorn durch Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Chinaalkaloide zuerst dargestellt hat, sind später von O. Hesse als additionelle Verbindungen der Alkaloide richtig gedeutet worden. Hesse hat insbesondere die Reaction mit dem Cinchonin eingehender untersucht und gefunden, dass bei der Einwirkung von Salzsäure neben der additionellen Verbindung noch andere Producte, und zwar verschiedene, dem Cinchonin isomere Basen entstehen; von diesen ist von ihm eine mit dem Namen Pseudocinchonin bezeichnet worden. Da über dieses — abgesehen von seiner Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften der freien Base und einiger Salze — so gut wie nichts bekannt ist was auf seine Constitution schliessen liesse, habe ich es unternommen, über diese einige Auskunft zu erlangen. Gleichzeitig versuchte ich festzustellen, ob das Hydrochlorcinchonin, welches neben dem Pseudocinchonin entsteht, bei der Wiederabspaltung von Salzsäure mit verschiedenen Mitteln dieselben oder verschiedene chlorfreie Basen liefert.

Wie vorausgeschickt werden soll, hat sich gezeigt, dass das Pseudocinchonin gar kein Isomeres des Cinchonins, sondern nichts Anderes als Cinchotin ist und dass, je nachdem die Wiederabspaltung der Salzsäure aus Hydrochlorcinchonin mit Silbernitrat oder Kalilauge erfolgt, zwar dieselben Basen, aber in einem anderen Gewichtsverhältniss entstehen.

Die Darstellung der untersuchten Substanzen erfolgte nach den Angaben von O. Hesse.[1] Da über die Ausbeuten bisher keine Angaben vorliegen, und ich überdies auch sonst einige Beobachtungen machte, welche die bisherigen ergänzen, sei das Wichtigste hierüber mitgetheilt.

Ich ging vom sogenannten sauren salzsauren Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O.(HCl)_2$ aus, welches aus dem neutralen Salz durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit etwas überschüssiger alkoholischer Salzsäure von mir dargestellt wurde. Nur die erste Krystallisation meiner Darstellung, welche aus 1000 *g* des neutralen Salzes gewonnen 720 *g* betrug, kam in Verwendung. Weitere Mengen des Salzes wurden käuflich bezogen.

1000 *g* dieses Salzes wurden mit 10 *kg* starker wässeriger Salzsäure (spec. Gew. = 1·160) im siedenden Wasserbade 48 Stunden lang ununterbrochen erhitzt, dann auf die Hälfte eingedampft und so 251 *g* als erste und nach dem Eindampfen auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens 68 *g* als zweite Krystallisation gewonnen, entsprechend 29·2% Cinchonin.

700 *g* desselben Salzes wurden ebenfalls in der zehnfachen Menge Salzsäure gelöst, diesmal jedoch entsprechend der Vorschrift von Hesse bei einer Temperatur von 80° ebensolange im Wasserbad erhitzt. Auch beim Eindampfen wurde die Temperatur von 80° nicht überschritten. Bei entsprechendem Eindampfen wie oben wurden 235 *g* als erste und 25 *g* als zweite Krystallisation, entsprechend 33·9% Cinchonin, erhalten.

Die zwei Fractionen wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt, von welchem sie ungefähr die fünffache Menge erfordern, und erwiesen sich in Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt (255—256°) identisch. Auch die aus ihnen abgeschiedenen chlorhältigen Basen waren in Aussehen und Löslichkeit gleich und von gleichem Schmelzpunkt (209°).

Die Mutterlauge des salzsauren Hydrochlorcinchonins enthält nach Hesse Pseudocinchonin und α-Isocinchonin, die durch Ammoniak gefällt und durch Äther getrennt werden, in welchem nur das Isocinchonin leicht löslich ist. Bei Verarbeitung grösserer Mengen ist dieses Verfahren sehr unbequem. Es

---

[1] Liebig's Ann. 276, 92 und 106.

wurde mit Benützung des Umstandes, dass verdünnter Weingeist Pseudocinchonin sehr schwer, Isocinchonin sehr leicht löst, abgeändert. Die Mutterlaugen des rohen Hydrochlorcinchonin-Dichlorhydrates wurden, und zwar jede Partie für sich, mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt und dann durch Zusatz von Ammoniak zur heissen Lösung die Basen ausgefällt. Der so erhaltene voluminöse Niederschlag, der nach kurzem Stehen körnig geworden war, wurde mit 30procentigem Alkohol gewaschen, das Filtrat zunächst am Wasserbade grösstentheils vom Alkohol befreit und dann mit Äther die leichtlöslichen Basen ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren schied sich noch etwas schwerlösliche Base ab. Die Schmelzpunkte des rohen Pseudocinchonins waren zwischen 205° und 226°. Die Base war stark chlorhältig.

Es wurden erhalten

bei 100° aus 1000 *g* Cinchonindichlorhydrat (= 801 *g* Base):

319 *g* Hydrochlorcinchonin-Dichlorhydrat (= 234 *g* Base),
517 *g* rohes »Pseudocinchonin«,
67 *g* ätherleichtlösliche Base;

bei 80° aus 700 *g* Dichlorhydrat (= 561 *g* Base):

260 *g* Hydrochlorcinchonin-Dichlorhydrat (= 191 *g* Base),
271 *g* rohes »Pseudocinchonin« und
104 *g* ätherleichtlösliche Base.

Auf Procente des ursprünglichen Cinchonins berechnet, ergibt dies:

	bei 100°	bei 80°
Als Hydrochlorcinchonin-Dichlorhydrat ...	29·2%	33·9%
» rohes »Pseudocinchonin«	64·5	48·3
» ätherleichtlösliche Base	8·3	18·6
Summe...	102·0%	100·8%

Dass die Summe mehr als 100% beträgt, kann nicht Wunder nehmen, da ja das rohe »Pseudocinchonin« noch Chlorbase enthält. Bemerkenswerth ist, dass bei wenig höherer Temperatur schon die Menge von Pseudocinchonin viel grösser,

die des Hydrochlorsalzes aber und besonders der in Äther leicht löslichen Basen wesentlich kleiner sind.

Das rohe Pseudocinchonin durch Krystallisation seiner Salze von den anhaftenden chlorhältigen Verunreinigungen zu befreien, gelang nicht. Bei Darstellung des neutralen Sulfates zeigte sich überdies, dass unter ganz gleichen Umständen manchmal eine sehr reichliche, meist aber nur spärliche Krystallisation eintrat. Die aus den neutralen Sulfaten mit Ammoniak wieder abgeschiedenen Basen wurden in so viel concentrirter Salzsäure gelöst, dass nach Abzug der gebundenen Salzsäure die Lösung 18procentig war. Die über Nacht ausgefallenen Krystalle wurden abgesaugt, mit 18procentiger Salzsäure gewaschen und noch feucht in 50 cm^3 heissen Wassers gelöst, worauf das gleiche Volumen gewöhnlicher Salzsäure zugesetzt wurde.

Nach dem Erkalten schieden sich langsam glänzende, weisse Krystalle in Prismenform ab, und zwar 8·5 g als erste und 3·5 g als zweite Krystallisation. Der Schmelzpunkt derselben betrug 242—244° unter Zersetzung und Schäumen, der Schmelzpunkt der daraus mit Ammoniak abgeschiedenen Base 194—201°, und nach dem Umkrystallisiren derselben 200° bis 202° unter Schäumen und Braunfärbung.

Das Salz löst sich in 2·5 Theilen heissen Wassers und ist demnach nicht Hydrochlorcinchonin-Dichlorhydrat, das 5 Theile braucht. Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation wurde abermals mit Ammoniak die Base abgeschieden, die während des Waschens harzig wurde. Nach einer Chlorbestimmung enthielt sie noch 34% Hydrochlorcinchonin oder einer ähnlich zusammengesetzten Verbindung und 66% chlorfreies Alkaloid. Sie wurde nicht weiter untersucht, sondern zur Abspaltung des Pseudocinchonins die Mutterlaugen der früher erwähnten Sulfatkrystallisationen verwendet, welche ja die Hauptfractionen waren. Die durch Ammoniak wieder abgeschiedenen Basen (lufttrocken 570 g) schieden in concentrirter Salzsäure, wie früher beschrieben gelöst, nichts ab. Sie wurden in Portionen zu je 200 g in der eben nöthigen Menge Alkohol (2400 cm^3) gelöst, hierauf 200 g festes alkoholisches Kali in feingepulvertem Zustande eingetragen und 4 Stunden lang unter Rückfluss

gekocht, dann im Verlaufe von 3 Viertelstunden 1 *l* Alkohol abdestillirt, bis die Destillation nur mehr sehr langsam ging, und nun die Lösung mit Wasser auf das Doppelte verdünnt. Die ausgefallene, mit verdünntem Alkohol und zuletzt mit Wasser gewaschene Base betrug je 120 *g*. Sie wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt, von welchem sie die 27fache Menge brauchte, und durch successives Concentriren der Mutterlauge in mehreren Krystallisationen erhalten, deren Schmelzpunkt zwischen 249—252° lag, also den Angaben von Hesse über das Pseudocinchonin entsprach. Die durch Umkrystallisiren gereinigte Base liefert ein leicht krystallisirendes, neutrales (basisches) Sulfat, während das der Rohbase amorph bleibt und ebenso ein gut krystallisirendes Chlorhydrat. Es zeigte sich, dass der Schmelzpunkt der Base durch Umkrystallisiren des Chlorhydrates allmälig anstieg und endlich bei 267° constant wurde.

Mit demselben Erfolge wurde bei einer zweiten Operation mit 200 *g* rohem Pseudocinchonin die nach dem Kochen mit alkoholischem Ätzkali mit Wasser ausgefällte Base ohne weiteres Umkrystallisiren sofort in das neutrale Chlorhydrat verwandelt und dieses durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt. Durch Eindampfen der Mutterlauge und wiederholtes Umkrystallisiren der anschiessenden Krystallisationen wurden weitere Mengen des Chlorhydrates und aus diesen die Base vom Schmelzpunkte 267° erhalten. Die Mutterlaugen des Chlorhydrates krystallisirten aber schliesslich nicht mehr. Aus diesen wurde durch Fällen mit Ammoniak eine Base abgeschieden, welche mit Schwefelsäure neutralisirt neben sehr erheblichen Mengen nicht krystallisirender Mutterlauge ein in feinen Nadeln krystallisirendes Sulfat gab. Dieses enthält kein Pseudocinchonin, sondern eine von diesem verschiedene Base (*A*). Ein drittes Alkaloid wurde isolirt, das in der alkalisch-alkoholischen Mutterlauge gelöst blieb, aus welcher durch Zusatz von Wasser das rohe Pseudocinchonin ausfiel. Es schied sich nach dem völligen Verjagen des Alkohols als dickes, braunes Harz ab, das nur durch Kneten gewaschen werden konnte. Mit Salzsäure neutralisirt, lieferte es eine in Wasser ziemlich schwierig lösliche Krystallisation und eine nicht mehr

krystallisirende Mutterlauge. Die Base der Krystallisation ist δ-Cinchonin und beträgt $2^1/_2\,\%$ des Cinchonins (Base *B*).

Pseudocinchonin = Cinchotin.

Die Base, die aus dem rohen Pseudocinchonin durch Kochen mit alkoholischem Kali und durch Umkrystallisiren des Chlorhydrates gereinigt wurde und ihrer Darstellung nach mit dem Pseudocinchonin Hesse's[1] identisch sein müsste, erwies sich der Hauptsache nach als Cinchotin. Sie gab nach dem Glühen mit Kalk eine kaum merkliche Chlorreaction, welche auch nicht verschwand, als aus der Base das Dijodhydrat gewonnen und durch Umkrystallisiren gereinigt wurde. Sie verschwand aber nach dem Lösen in verdünnter Schwefelsäure nach Zusatz von überschüssigem Silbernitrat und viertelstündigem Kochen. Aus der durch Kochsalzlösung vom Silberüberschusse befreiten Lösung wurde mit Ammoniak die Base gefällt und gut ausgewaschen. Sie wurde dann noch zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sich ihr früherer Schmelzpunkt (265—267·5°) aber nicht änderte. Der Schmelzpunkt völlig reinen »Pseudocinchonins« liegt ganz gleich mit dem einer gleichzeitig am Thermometer befestigten Probe reinen Cinchotins, d. i. bei 265—267·5°. Für das Cinchotin wurde er von Forst und Böhringer[2] mit 268°, von Pum[3] mit 267° angegeben. Hesse fand für Pseudocinchonin 252°. Das Pseudocinchonin bildet ebenso wie das Cinchotin feine, weisse Nadeln, welche in kaltem Alkohol sehr, in heissem weniger schwer löslich sind und aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung sehr langsam ausfallen.

Behufs der Löslichkeitsbestimmung wurde feingepulverte Base mit absolutem Alkohol bei 20° durch 4 Stunden im Thermostaten geschüttelt.

Pseudocinchonin:

0·0466 *g* Base lösten sich in 10·2038 *g* Alkohol. Verhältniss 1 : 218·9.

Cinchotin:

0·0433 *g* Base lösten sich in 9·5937 *g* Alkohol. Verhältniss 1 : 221·5.

---

[1] Liebig's Ann. 276, 92 und 106.

[2] Ber., *14*, 436 und 1266.

[3] Monatshefte für Chemie, *16*, 70.

Neutrales Chlorhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O.HCl+2H_2O$.

Es krystallisirt aus Wasser in Form feiner, glänzend weisser Nadeln aus. Eine Krystallwasserbestimmung ergab übereinstimmend mit Hesse's Angabe und dem für Cinchotin Angegebenen 2 Moleküle Krystallwasser. Der Wasserverlust war nach einstündigem Trocknen bei 108° vollendet.

0·2079 *g* Chlorhydrat verloren 0·0192 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O.HCl+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$.....	9·76	9·23

Entgegen der Angabe Hesse's[1] wurde gefunden, dass das Chlor aus diesem Chlorhydrat durch Zusatz von salpetersaurem Silber bereits vollständig gefällt wird, so dass auf Zusatz von Salpetersäure eine weitere Fällung nicht mehr eintritt. Diese Reaction wurde bei den verschiedensten Krystallisationen des Chlorhydrates überall gleich gefunden. Der Schmelzpunkt des Pseudocinchoninchlorhydrates wurde mit 216·5°, der des Cinchotinchlorhydrates gleichzeitig mit 216° bestimmt.

Neutrales Jodhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O.HJ+H_2O$.

3 *g* des Chlorhydrates wurden unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure in heissem Wasser gelöst, durch Zusatz von 1·5 *g* Jodkalium das Jodhydrat ausgefällt und durch Krystallisation aus Wasser in dichten Büscheln weisser, durchscheinender, spröder Nadeln erhalten. Das Pseudocinchonin-Jodhydrat schmilzt bei 127° unter starkem Schäumen. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser.

0·3091 *g* verloren bei 105° 0·0120 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O.HJ+H_2O$	Gefunden
H_2O	4·07	3·89

[1] Liebig's Ann. 276, 107.

Über Krystallform und Krystallwassergehalt finden sich dieselben Angaben für Cinchotin in der Literatur bei Forst und Böhringer.[1]

Dijodhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O.(HJ)_2$.

Dieses wurde einmal aus dem Chlorhydrate, das andere Mal aus der Base und unter Umständen dargestellt, unter welchen die Bildung einer Hydrojodbase durch additionelle Reaction hätte möglich sein müssen. Beide Male wurde die Substanz mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure 4 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt und es trat schon in der Hitze reichliche Krystallisation ein. Beide Male entstand ein Dijodhydrat, welches mit Kaliumcarbonat vorsichtig zersetzt, eine mit dem Cinchotin identische Base abschied, die kaum nachweisbare Spuren von Halogen enthielt. Aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt, bildet das Dijodhydrat hellgelbe, rhombische, dicke Krystallplatten, bisweilen kleine Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten und denen des Cinchotin-Dijodhydrates völlig gleichen. Der Schmelzpunkt wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 258·5° bis 259° unter starker Zersetzung gefunden. Für Cinchotin-Dijodhydrat fand ich gleichzeitig 258—259°, während 260—262° in der Literatur angegeben sind. Das Pseudocinchonin-Dijodhydrat ist, wie dies auch für Cinchotin-Dijodhydrat angegeben ist, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich.

I. 0·1769 *g* Dijodhydrat (aus Chlorhydrat dargestellt) gaben 0·1507 *g* AgJ.
II. 0·1880 *g* Dijodhydrat (aus Base dargestellt) gaben 0·1599 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O\ (HJ)_2$	Gefunden	
		I.	II.
J_2	46·01	46·03	45·96

Hesse gibt für das Dijodhydrat seines Pseudocinchonins ebenfalls gelbe, krystallwasserfreie Prismen an und fand den Jodgehalt mit 45·73%.

[1] Ber. *14*, 436 und 1266.

Folgende Reactionen wurden zu einer Zeit ausgeführt, in welcher ich noch der Meinung war, das Pseudocinchonin wäre den Angaben Hesse's entsprechend mit dem Cinchonin isomer. Sie sollten feststellen, ob es ebenso zweifach tertiär ist, wie das Cinchonin und ein mit dem Cinchotenin identisches oder isomeres Oxydationsproduct liefert.

Jodmethylcinchotin.

Die Darstellung desselben erfordert einige Vorsicht, da es bei zu langem Erhitzen und durch manche Flüssigkeiten, wie z. B. Methylalkohol, sich verschmiert. Zweckmässig ist folgendes Verfahren:

4 *g* Cinchotin wurden mit 0·9 cm^3 CH_3J unter Befeuchtung mit einer Mischung von 1 Volum Methylalkohol und 2 Volumtheilen Chloroform im geschlossenen Rohr auf 50° erhitzt. Nach 20 Minuten trat Lösung ein und nach weiteren 20 Minuten wurde erkalten gelassen, wobei Krystallisation nicht eintrat. Diese erfolgte erst, als durch Überblasen von Luft bei etwa 40° das Chloroform verjagt war. Durch Zusatz von etwas Methylalkohol zu dem so erhaltenen dicken Öl wurde eine reichliche Krystallisation erhalten, welche, aus Methylalkohol umkrystallisirt, constant bei 244—246° schmilzt.

Das Jodmethylcinchotin bildet schöne, harte, weisse Nadeln oder Prismen. Es ist sehr leicht löslich in 50procentigem Äthylalkohol, leicht in heissem Alkohol oder Wasser, aus welchen es aber beim Erkalten fast völlig wieder ausfällt, und zwar aus Alkohol in langen Nadeln, aus Wasser in kurzen Prismen. Am besten krystallisirt man es aus Methylalkohol um. Es ist frei von Krystallwasser.

0·1458 *g* bei 105° getrocknet, gaben 0·0785 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O.CH_3J$	Gefunden
J.....	28·99	29·10

Beim Kochen mit kohlensaurem Natron in wässeriger Lösung fällt es nach dem Erkalten unverändert wieder aus.[1]

Jodwasserstoffsaures Cinchotinmethyljodid.

Es wurde aus jodwasserstoffsaurem Cinchotin dargestellt, indem dieses mit der berechneten Menge Jodmethyl und einer Mischung von 1 Volum Methylalkohol und 2 Volumtheilen Chloroform im siedenden Wasserbad erhitzt wurde, wobei sich Alles zu einem dicken, braunen Öl löste, aus welchem sich bald Krystalle abzuscheiden begannen. Sobald sich die Krystallisation nicht mehr zu vermehren schien (50 Minuten nach Beginn des Erhitzens), wurde erkalten gelassen und durch Zusatz von Methylalkohol und Kratzen eine reichliche Krystallisation erhalten, welche aus Methylalkohol umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt aufeinanderfolgender Krystallisationen, sowie nach dem Umkrystallisiren wurde ganz übereinstimmend gefunden: bei 221° Beginn der Braunfärbung, bei 227—229° Schmelzen unter Zersetzung und Schäumen.

Das jodwasserstoffsaure Cinchotinmethyljodid bildet harte, derbe, gelbe Prismen und ist in Wasser, sowie 50procentigem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol aber sehr schwer löslich. Die Krystallwasserbestimmung des aus Wasser umkrystallisirten Salzes ergab ein halbes Molekül Krystallwasser.

0·3916 *g* verloren bei 105° 0·0055 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O.CH_3J+{}^1/_2H_2O$	Gefunden
$^1/_2H_2O$.....	1·55	1·40

Die aus Methylalkohol umkrystallisirte Verbindung ist wasserfrei.

I. 0·1224 *g* bei 105° getrockneten Salzes gaben 0·1017 *g* AgJ.
II. 0·2082 *g* des von vorneherein wasserfreien Salzes gaben 0·1725 *g* AgJ.

---

[1] Dass Cinchotin mit Methyljodid ein quaternäres Jodid liefert, ist schon von Forst und Böhringer kurz erwähnt worden. Berl. Ber., 14, 436.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O.(CH_3J).(CJ)$	Gefunden I.	Gefunden II.
J_2	44·88	44·90	44·79

Cinchotinmethyljodid.

Dasselbe sollte durch Abspaltung der Jodwasserstoffsäure aus seinem jodwasserstoffsauren Salze dargestellt werden. Dies gelang jedoch nicht, obwohl es in verschiedener Weise versucht wurde. So durch Anreiben mit der berechneten oder überschüssigen Menge von Ammoniak oder von kohlensaurem Natron, sowie mit oder ohne Befeuchtung mit Alkohol, weiter durch Lösen und Versetzen der Lösung mit der berechneten oder überschüssigen Menge des Alkalis. In allen Fällen wurden gelbe Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisiren analysirt, 8—10% mehr Jod enthielten, als dem Cinchotinmethyljodid entspricht. Der Schmelzpunkt variirte zwischen 166° und 178°, jedoch äusserst unscharf und unter starker Zersetzung. Ganz dasselbe war der Fall, wenn mit der $1^1/_2$fachen theoretischen Menge von Sodalösung aufgekocht wurde.

Dass in dem vorher beschriebenen jodwasserstoffsauren Cinchotinmethyljodid nicht das früher besprochene Jodmethylcinchotin, sondern eine diesem isomere Base enthalten ist, geht aus dem Verhalten gegen kochendes Natriumcarbonat hervor. Denn während das Jodmethylcinchotin mit Sodalösung sich ohne die geringste Färbung löst und in der Kälte unverändert auskrystallisirt, wird das jodwasserstoffsaure Cinchotinmethyljodid unter genau denselben Umständen gekocht, mit dunkelbrauner Farbe gelöst. Nach sehr kurzem Kochen fällt es, wie eben erwähnt, zum Theil unverändert wieder aus, bei etwas länger fortgesetztem aber nicht mehr, sondern es scheidet sich etwas braunes Harz ab, welches jedenfalls durch tiefergehende Zersetzung des Cinchotinmethyljodids entstanden ist.

Oxydation des Cinchotins.

Die Oxydation des Cinchotins wurde in derselben Weise vorgenommen, wie sie Skraup für das Cinchonin angegeben

hat.[1] Eine mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumpermanganat und Schwefelsäure durchgeführte Vorprobe ergab, dass etwa 3 Achtel der Base unangegriffen geblieben waren, sowie, dass eine wesentliche Änderung der Geschwindigkeit, mit der die zugetropfte Permanganatlösung entfärbt wurde, während der ganzen Dauer der Oxydation nicht eintritt und dass sie viel langsamer vor sich geht, wie beim Cinchonin. Hesse[2] gibt an, dass sein Pseudocinchonin Permanganat leicht entfärbt.

10 *g* Base wurden in 11·63 *g* Schwefelsäure, die mit Wasser auf 150 *cm*³ verdünnt worden waren, gelöst und zur Oxydation eine Lösung verwendet, welche 19·66 *g* Kaliumpermanganat in 650 *cm*³ Wasser gelöst enthielt. Unter fortwährendem Rühren tropfte pro Minute 1 *cm*³ Permanganatlösung zu. Durch Eiskühlung wurde die Temperatur stets etwas unter +6° gehalten. Nach vollendetem Zufliessen wurde das Reactionsgemisch zum Sieden erhitzt und auf dem Dampfbad absitzen gelassen, dann vom Braunstein abgesaugt und dieser mit heissem Wasser nachgewaschen. Das gelbe Filtrat wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht, wobei das Mangan als Hydroxyd und die unangegriffene Base als weisser Niederschlag gefällt wurden. Durch wiederholtes Auskochen dieses Niederschlages, sowie des Braunsteins mit starkem Alkohol wurde die nicht angegriffene Base wiedergewonnen. Sie betrug im Ganzen 3·12 *g*, also fast ein Drittel der verwendeten und schmolz bei 261—264·5°. Das alkalische Filtrat vom Manganohydroxyd wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, eingedampft und mit der berechneten Menge (6·6 *g*) Schwefelsäure angesäuert, dann mit Wasserdampf destillirt und das saure Destillat mit Barytwasser titrirt. Das Destillat enthielt 0·706 *g* Ameisensäure, während sich nach Abrechnung der unangegriffenen Base für 1 Molekül Ameisensäure 1·101 *g* berechnen.

Durch weiteres Concentriren der Barytsalzlösung wurden zwei Krystallisationen von 0·65 *g* und 0·56 *g* erhalten, welche beide in der Krystallform mit ameisensaurem Baryt überein-

---

[1] Liebig's Ann. 197, 374.

[2] Liebig's Ann. 276, 107.

stimmten. Beide reducirten Silbernitratlösung, lieferten, mit Schwefelsäure übergossen, ein brennbares Gas und sind krystallwasserfrei.

I. 0·2082 *g* der ersten Krystallisation gaben 0·2128 *g* $BaSO_4$.
II. 0·2597 *g* der zweiten Krystallisation gaben 0·2662 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $Ba(CHO_2)_2$	Gefunden	
		I.	II.
Ba.....	60·33	60·00	60·27

Es liegt also lediglich Ameisensäure vor und liefert das Cinchotin ebenso wie Cinchonin Ameisensäure.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde mit Kalilauge neutralisirt und eingedampft. Dann wurde durch Zusatz des gleichen Volumens Alkohol das Kaliumsulfat gefällt und davon abgesaugt. Durch wiederholtes Lösen des Kaliumsulfates in wenig Wasser und Wiederausfällen desselben mit Alkohol wurde schliesslich die gesammte vorhandene organische Substanz gewonnen, und zwar als ein dunkelbrauner Syrup, der das gebildete Tenin enthalten sollte. Alle Bemühungen, dieses krystallisirt zu erhalten, scheiterten; auch der Versuch, ein Gold- oder Platindoppelsalz daraus krystallisirt zu erhalten, ergab ein negatives Resultat. Dieser Misserfolg ist auffallend, da vom Cinchotin zu erwarten ist, dass es als Oxydationsproduct neben Ameisensäure Cinchotenin liefern sollte, welches durch mässig überschüssiges Permanganat nur zum Theile zerstört wird.

Untersuchung der Base *A*.

Aus der Mutterlauge nach der letzten Krystallisation des Cinchotinchlorhydrates war, wie oben (S. 429, Zeile 8 v .u.) beschrieben, die Base ausgefällt worden. Sie wurde in das neutrale Sulfat verwandelt, welches nach dem Eindampfen in langen, weissen Nadeln ausfiel. Beim weiteren Eindampfen der abgesaugten Mutterlauge wurden zunächst wieder weisse Nadeln erhalten. Dann aber blieb noch ein grosser Theil amorph. Die Krystallisationen wurden durch systematisches Umkrystallisiren

in eine schwerer lösliche und eine aus der Mutterlauge gewonnene Partie getrennt: Sulfat I und Sulfat II. Eine kleine Menge von Sulfat I wurde nochmals umkrystallisirt.

Die folgenden Löslichkeitsbestimmungen wurden mit Lösungen gemacht, welche durch vierstündiges Schütteln feingepulverten Sulfates mit destillirtem Wasser bei 20° erhalten wurden.

Sulfat I umkrystallisirt:

0·0770 *g* Sulfat in 9·0146 *g* Wasser; Verhältniss 1 : 117·07.

Sulfat I:

0·0738 *g* Sulfat in 8·0282 *g* Wasser; Verhältniss 1 : 108·8.

Sulfat II:

0·0720 *g* Sulfat in 5·4940 *g* Wasser; Verhältniss 1 : 76·3.

Das frisch umkrystallisirte Sulfat I wurde zur Krystallwasserbestimmung verwendet, wobei bei 108° getrocknet wurde.

0·2970 *g* verloren 0·0103 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4+1^1/_2H_2O$	Gefunden
$1^1/_2H_2O$	3·78	3·47

Hesse fand für Apoisocinchonin (Ann. 276, 99) 4·03% Krystallwasser und schloss daraus auf 2 Moleküle, wofür sich 4·98% berechnen würden. Die Krystallwasserbestimmung ist übrigens nicht verlässlich, da das Sulfat sehr rasch verwittert. Rasch abgepresstes Sulfat, welches dann noch 3 Stunden an der Luft gelegen war, hatte sein Krystallwasser fast völlig verloren.

0·3000 *g* davon verloren bei 115°: 0·0016 *g*, also nur mehr 0·53%.

Die Löslichkeit der aus der reinsten Sulfatkrystallisation abgeschiedenen und aus Alkohol umkrystallisirten Base in Alkohol (nach vierstündigem Schütteln bei 20°) betrug 1:26·00.

0·3140 *g* Base lösten sich in 8·1647 *g* Alkohol.

Aus sämmtlichen Sulfatantheilen wurden Proben der Base abgeschieden und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die Schmelzpunkte bestimmt.

Base aus dem umkrystallisirten Sulfat I...Schmelzpunkt 213°;
Base aus dem Sulfat I .....Schmelzpunkt 213½°;
Base aus dem Sulfat II..... ...Schmelzpunkt 214—217°.

Die Base stimmt nach ihrem Schmelzpunkt, der Form und der Löslichkeit des Sulfates mit dem Allocinchonin von Lippmann und Fleissner[1] überein, welche den Schmelzpunkt mit 214—216° und die Löslichkeit des Sulfates mit 1:122·4 ermittelt haben.

Über die Identität von Allocinchonin und Apoisocinchonin siehe auch Koenigs und Höppner[2] und Cordier.[3]

Untersuchung der Base *B*.

Die 20 *g* betragende Krystallisation der in Form des Chlorhydrates isolirten Base *B* (S. 430, Z. 2 v. o.) wurde durch Kochen mit Thierkohle gereinigt und so 15 *g* schwach schmutziggelber, nadelförmiger Krystalle erhalten, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem aber sehr schwer löslich sind. Aus der durch Zersetzen des Chlorhydrates mit Ammoniak und Ausäthern gewonnenen ätherischen Lösung fällt die Base beim Trocknen mit Kali bereits aus, da sie zwar in feuchtem, nicht aber in trockenem Äther leichtlöslich ist.

Aus 5 *g* des Chlorhydrates wurde die Base abgeschieden und durch successives Abdestilliren des Äthers in mehreren, auch äusserlich gleichen Fractionen gewonnen:

Erste Krystallisation	0·3 *g*	vom Schmelzpunkt	141°;
Zweite Krystallisation	1·5 »	»	141°;
Dritte Krystallisation.....	1·3 »	»	141°;
Vierte Krystallisation	0·5 »	»	140°5.

Die vereinigten drei ersten Krystallisationen wurden wieder in das Chlorhydrat verwandelt und aus diesem wurde die Base dargestellt. Der Schmelzpunkt war unverändert 141°.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *14*, 371; Ber., *26*, 2005.

[2] Ber., *31*, 2360.

[3] Monatshefte für Chemie, *19*, 477.

Die Base zeigte $[\alpha]_D = +140°7$ bei $p = 1\%$ und $t = 20°$ in absolutem Alkohol, hat also die grösste Ähnlichkeit mit dem δ-Cinchonin.

v. Cordier[1] fand den Schmelzpunkt mit 144° und $[\alpha]_D = +139{\cdot}33°$ bei $p = 1$ und $t = 20°$ in 98procentigem Alkohol, Jungfleisch und Léger[2] fanden den Schmelzpunkt 150° und $[\alpha]_D = +125{\cdot}2°$ bei $p = 1$ und $t = 17°$.

Die mit frisch umkrystallisirtem und rasch abgepresstem Chlorhydrat ausgeführte Krystallwasserbestimmung ergab Zahlen, die zwischen denen liegen, die sich für $1^1/_2$ und für 2 Moleküle berechnen. Jungfleisch und Léger geben den Wassergehalt mit $1^1/_2$ Molekülen, Cordier mit 1 Molekül an.

I. 0·1695 *g* verloren bei 105° 0·0148 *g* Wasser.
II. 0·1577 *g* verloren bei 105° 0·0130 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{19}H_{22}N_2O.HCl+1^1/_2H_2O$	$C_{19}H_{22}N_2O.HCl+2H_2O$	I	II
H_2O	7·55	9·82	8·73	8·24

0·1547 *g* Chlorhydrat (I) gaben 0·0688 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HCl$	Gefunden
Cl	10·74	11·00

Obzwar die Eigenschaften der Base *B* und ihres Chlorhydrates von der Beschreibung, die Jungfleisch und Léger, sowie v. Cordier geben, in mehreren Stücken abweichen, so sind die Differenzen nicht sehr gross, daher ihre Identität mit δ-Cinchonin anzunehmen.

Untersuchung der ätherleichtlöslichen Base.

Es wurde früher beschrieben, dass, wenn die Mutterlaugen des salzsauren Hydrochlorcinchonins mit Alkohol vermischt

---

[1] Monatshefte für Chemie, *19*, 473.
[2] Compt. rend., CXVIII, 29—32.

und mit Ammoniak gefällt werden, das rohe »Pseudocinchonin« ausfällt und das α-Isocinchonin in der verdünnt alkoholischen Mutterlauge bleibt. Nachdem aus dieser durch Abdunsten der Alkohol verjagt wurde, geht das α-Isocinchonin beim Schütteln leicht in Äther über und ist so, wie Hesse es beschreibt, durch Überführung in das saure jodwasserstoffsaure Salz leicht zu reinigen.

Es zeigte sich, dass, wenn die Einwirkung von Salzsäure auf Cinchonin bei 100° vor sich gegangen war, nicht nur die Gesammtmenge der ätherleichtlöslichen Base relativ viel geringer ist, als wenn die Reaction bei 80° durchgeführt wurde, sondern dass dann auch die Menge von α-Isocinchonin viel geringer ist als im zweiten Falle.

So wurden aus 1000 *g* saurem salzsaurem Cinchonin (= 801 *g* Base) bei einer Temperatur der Einwirkung der Salzsäure von 100° schliesslich nur 25 *g* α-Isocinchoninjodhydrat (= 13·5 *g* Base), aus 700 *g* (= 560 *g* Base) bei einer Temperatur von 80° 61 *g* Jodhydrat (= 33 *g* Base), also nahezu dreimal soviel isolirt.

Neben dem α-Isocinchonin entsteht aber, was bisher übersehen worden ist, auch β-Isocinchonin, und dieses ist in den Mutterlaugen des α-Isocinchonindijodhydrates enthalten und leicht zu isoliren, wenn es nach Zusatz von Alkali mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand mit Salzsäure neutralisirt wird, wonach es als schwerlösliches Salzsäuresalz auskrystallisirt.

Umgekehrt wie das α-Isocinchonin entsteht es reichlicher, wenn die Salzsäure auf Cinchonin bei höherer Temperatur einwirkt. So haben die 1000 *g* saures salzsaures Cinchonin bei 100° behandelt, 18 *g*, die 700 *g* des Salzes bei 80° 6 *g* reines Salz geliefert.

Diese Beobachtung ist mit den Angaben von Hesse[1] in Übereinstimmung, der gefunden hat, dass α-Isocinchonin mit Salzsäure auf 140—150° erhitzt in β-Isocinchoin übergeht und zeigt aber, dass diese Umwandlung schon bei viel niedrigerer Temperatur eintritt.

---

[1] Liebig's Ann. 276, 91.

Wiederabspaltung von Salzsäure aus dem Hydrochlorcinchonin.

Hesse[1] hat durch Behandeln des Hydrochlorcinchonins mit alkoholischer Kalilauge α-Isocinchonin erhalten und gibt an, dass dabei Cinchonin nicht rückgebildet wird. Ich habe die Abspaltung mit Kalilauge wiederholt, um festzustellen, ob neben dem α-Isocinchonin auch andere Basen entstehen und die Untersuchung auf die Abspaltung von Salzsäure mit Silbernitrat ausgedehnt.

Bei den folgenden Versuchen wurde Hydrochlorcinchonin verwendet, welches ausschliesslich aus der ersten Krystallisation des salzsauren Salzes dargestellt wurde, indem letzteres in heissem Wasser gelöst, mit dem gleichen Volum Salzsäure wieder ausgefällt und dann erst in heisser wässeriger Lösung durch Ammoniak zerlegt wurde.

Spaltung mit alkoholischer Kalilauge.

Das Hydrochlorcinchonin wird durch Ätzkali nur bei energischer Behandlung zerlegt.

In eine kochende Lösung von 150 *g* Ätzkali in 1500 *cm*³ Alkohol werden 60 *g* Hydrochlorbase (= 52·8 *g* Cinchonin) portionenweise eingetragen, welche sich bald lösten, während sich Chlorkalium abzuscheiden beginnt. Nach zweieinhalbstündigem Kochen wird wegen des starken Stossens vom reichlich abgeschiedenen Chlorkalium abgegossen und 6 Stunden weitergekocht, dann die Hälfte des Alkohols abdestillirt, dann wieder 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht und endlich der Rest des Alkohols erst abdestillirt und zuletzt am Wasserbade abgedampft, wobei sich die Basen als dickes, braunes Öl abscheiden. Das abgeschiedene Chlorkalium enthält meistens ungelöste Base, die durch Eingiessen in Wasser isolirt und der kochenden alkoholischen Lösung wieder zugeführt wird.

Das Öl wird mit Wasser gewaschen und dann mit Äther geschüttelt. Der grösste Theil des Öles wird vom Äther gelöst, während ein Theil sich krystallinisch abscheidet. Der von den

---

[1] Liebig's Ann. 276, 109.

Krystallen abgesaugte ätherische Extract wird mit dem Äther, mit welchem die alkalische Mutterlauge des Öls ausgeschüttelt wurde, vereinigt abdestillirt: Die so erhaltene ätherlösliche Base (ein dicker, brauner Syrup) betrug 45·5 *g* (= 86%), war aber noch feucht; die ätherschwerlösliche Base betrug 11·1 *g* (= 21%). Bei einem anderen in kleinerem Maassstabe ausgeführten Versuche wurden 70% ätherlösliches und 22% ätherunlösliches Spaltungsproduct erhalten.

Ätherschwerlösliche Basen.

Die ätherschwerlöslichen Basen wurden einer umständlichen fractionirten Krystallisation aus Alkohol unterzogen und dabei schliesslich mehrere von einander ganz verschiedene Antheile der Base erhalten, nämlich eine in Alkohol schwerer lösliche vom Schmelzpunkte 246° und eine leichter lösliche vom Schmelzpunkte 212—216°, ausserdem sehr beträchtliche Mittelfractionen von Schmelzpunkten, die zwischen 220° und 240° lagen. Mit den bei 212—216° schmelzenden Fractionen wurden Krystallisationen von ähnlichem Schmelzpunkte vereinigt, die, wie später erwähnt, bei der Verarbeitung der ätherlöslichen Base sich abschieden.

Die alkoholschwerstlösliche Partie vom Schmelzpunkt 246° änderte beim abermaligen Umkrystallisiren den Schmelzpunkt nicht mehr. Sie bestand aus weissen, ganz feinen Nädelchen. Ihr Drehungsvermögen (gelöst in 2 Volumtheilen Chloroform und 1 Theil Alkohol) war bei $t = 20°$ und $p = 3$, $[\alpha]_D = = +215·51°$. Zur Bestimmung ihrer Löslichkeit wurde die feinzerriebene Base 48 Stunden lang mit 99·5procentigem Alkohol bei 20° im Thermostaten geschüttelt.

0·0608 *g* Base waren gelöst in 7·3242 *g* Alkohol. Verhältniss 1 : 120·4.

Von der ungelöst gebliebenen Base wurde nochmals die Löslichkeit bestimmt:

0·0922 *g* Base waren gelöst in 11·4992 *g* Alkohol. Verhältniss 1:124·7.

Das neutrale Sulfat der Base bildet ziemlich derbe, verzerrte Prismen. Sein Krystallwassergehalt wurde mit zwei Molekülen bestimmt und dann die Schwefelsäurebestimmung gemacht.

0·3029 *g* Sulfat verloren bei 105° 0·0143 *g*.
0·2886 *g* wasserfreies Sulfat gaben 0·0987 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	4·98	4·72

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	14·29	14·38

Die Bestimmung der Löslichkeit des Sulfates in Wasser wie oben ausgeführt, zeigte, dass sich 0·2077 *g* Sulfat in 12·7067 *g* Wasser löse. Verhältniss 1:61·18.

Die durchgeführten Bestimmungen lassen es unentschieden, ob die in Alkohol schwerlösliche Fraction Cinchonin oder das von Cordier aus Hydrobromcinchonin erhaltene Tautocinchonin ist. Das letztere ist wohl das wahrscheinlichere.

Die zwischen 212° und 216° schmelzenden Antheile wurden in das neutrale Sulfat verwandelt, welches lange, feine, sternförmig angeordnete Nadeln bildet.

0·4231 *g* Sulfat verloren bei 105° 0·0382 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4+4H_2O$	Gefunden
$4H_2O$	9·49	9·03

Die Löslichkeit des Sulfates in Wasser wurde nach vierstündigem Schütteln bei 20° bestimmt.

0·0870 *g* Sulfat lösten sich in 10·5004 *g* Wasser. Verhältniss 1: 120·7.

Das Sulfat wurde durch Umkrystallisiren und Eindampfen in zwei Fractionen zerlegt, aus diesen die Basen abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt.

Erste Krystallisation..... Schmelzpunkt 215—216°.
Zweite Krystallisation ..... Schmelzpunkt 214°5—216°.

Die Base krystallisirt in feinen, weissen Nadeln. Die in absolutem Alkohol gelöste Base zeigte $[\alpha]_D = +163 \cdot 15°$ bei $t = 20°$ und $p = 1$.

Die Eigenschaften der Base stimmen mit Ausnahme vom Wassergehalt des Sulfates auf die Beschreibung, die Hesse von seinem Apoisocinchonin und Lippmann und Fleissner vom Allocinchonin geben. Sie dürfte mit den genannten Basen identisch sein, die, wie schon erwähnt, wahrscheinlich zusammenfallen.

Ätherleichtlösliche Base.

Die zur Consistenz eines dicken Syrups eingedampfte ätherische Lösung wog 45·5 *g*. Sie wurde in etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure gelöst und etwas überschüssiges Jodkalium feingepulvert zugesetzt. Die Masse erstarrte noch warm zu einem dicken Krystallbrei, der nach dem Erkalten abgesaugt wurde. Die Krystalle wogen 43 *g*, entsprechend 23 *g* Alkaloid (= 43·6% der abgespaltenen Base).

α-Isocinchonin.

Das Jodhydrat wurde wiederholt aus heissem Wasser umkrystallirt und durch Einengen der Mutterlaugen verschiedene Fractionen erhalten, welche durchwegs die sehr charakteristischen Formen des Dijodhydrates, derbe, meist platte, glänzende Prismen besassen. Die aus den einzelnen Fractionen abgeschiedene Base krystallisirte aus trockenem Äther in gedrungenen, meist in Gruppen vereinigten flächenreichen Krystallen von gelblichweisser Farbe. Die wiederholt aus trockenem Äther umkrystallisirte Base wurde nach 36stündigem Stehen im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure, wobei sie so gut wie nichts an Gewicht verlor, analysirt.

0·1981 *g* Base gaben 0·5635 *g* CO_2 und 0·1403 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$	Gefunden
C	77·55	77·57
H	7·48	7·85

Der Schmelzpunkt dieser Base war 126—127°. Die Drehung, welche in absolut alkoholischer Lösung bei $p = 3$ und $t = 15°$ vorgenommen wurde, ergab $[\alpha]_D = +50{\cdot}95°$ (Hesse:[1] $[\alpha]_D = = +51{\cdot}6°$ bei $p = 3$ und $t = 15°$).

Es sei bemerkt, dass die Analyse des Jodgehaltes anfänglich zu niedrige Jodzahlen ergab, $42{\cdot}9\%$ statt $46{\cdot}18\%$, die bei sehr oft wiederholtem Umkrystallisiren langsam anstiegen und erst dann der Theorie entsprechend waren, als die Base abgeschieden und mit reiner Jodwasserstoffsäure von Neuem in das Salz verwandelt wurde. In dem gewogenen Jodsilber war ein merklicher Gehalt von Chlorsilber nachzuweisen, wie auch in der aus dem Salze abgeschiedenen Base nach dem Glühen mit Kalk Chlor nachgewiesen werden konnte.

Aus der Mutterlauge von der Darstellung des Dijodhydrates aus der ätherleichtlöslichen Base wurde die Base wieder abgeschieden und ausgeäthert. Dabei schied sich noch eine kleine Menge ätherschwerlöslicher Base ab, welche ungefähr bei 216° schmolz und wie bereits erwähnt, mit analogen Antheilen weiterverarbeitet wurde. Durch Eindampfen der hier gewonnenen ätherischen Lösung wurde wieder ein Syrup gewonnen, der bei der Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 8 *g* Dijodhydrat lieferte, welches jedoch ganz braun war und beim Umkrystallisiren sich verschmierte. Aus der Mutterlauge dieses Salzes krystallisirte Verbindungen darzustellen gelang nicht.

Spaltung mit salpetersaurem Silber.

Zur Abspaltung der Salzsäure mit Silbernitrat sind die berechneten Mengen nicht genügend, sondern muss vielmehr ein bedeutender Überschuss genommen werden. Ferner ist Zusatz von Salpetersäure nothwendig, um die Abscheidung eines Silberspiegels zu verhindern, und muss die Lösung des Hydrochlorcinchonins ziemlich concentrirt sein, weil die Reaction in verdünnter Lösung sehr langsam fortschreitet.

10 *g* Hydrochlorcinchonin wurden mit einer Lösung von 14 *g* Silbernitrat in der geringsten Menge heissen Wassers und 25 cm^3 Alkohol übergossen, 6 cm^3 verdünnte (dreifach normale) Salpetersäure zugefügt und am Rückflusskühler gekocht. Schon

[1] Liebig's Ann. 276, 91.

nach einer halben Stunde ist die Hauptmenge zersetzt. Doch dauert es 4—5 Stunden, bis der Chlorgehalt der probeweise ausgefällten Base fast völlig verschwunden ist. Der Chlorsilberniederschlag beträgt dann 4·25 *g* statt 4·34 theoretisch. Nach beendetem Kochen wird mit Wasser verdünnt und der Überfluss an Silber mit Kochsalz ausgefällt, das Filtrat durch Eindampfen vom Alkohol befreit, mit Äther überschichtet und dann überschüssiges Ätzkali zugefügt. Die ätherschwerlösliche Base wurde vom Äther und von der alkalischen Lösung getrennt, welche noch ein- bis zweimal mit Äther ausgeschüttelt wurde.

55% des in Form von Hydrochlorcinchonin verwendeten Cinchonins wurden als ätherleichtlösliche und 40% als schwerlösliche Base gewonnen. Von letzterer erhält man also mehr, von ersterer weniger als beim Zerlegen mit Ätzkali.

Ätherschwerlösliche Base.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol wurden zwei Fractionen erhalten, von denen die schwerer lösliche und sehr geringe den Schmelzpunkt bei 222—225°, die zweite, leichter lösliche und reichlichere bei 215° besass. Ein beträchtlicher Theil der Base blieb nicht krystallisirend in der alkoholischen Mutterlauge. Diese amorphe Base gab aber mit Schwefelsäure neutralisirt ein in Nadeln krystallisirendes Sulfat, welches zerlegt eine krystallisirte Base gab, die aus Alkohol umkrystallisirt wiederum eine schwerer lösliche Base vom Schmelzpunkte 223° und eine leichter lösliche vom Schmelzpunkt 212° gab. Nur die Base vom Schmelzpunkte 212—215° wurde in etwas erheblicherer Menge erhalten. Sie lieferte ein in weissen Nadeln krystallisirendes neutrales Sulfat, welches im Äusseren dem glich, welches die gleichfalls bei 215° schmelzende Base von der Spaltung mit Ätzkali gegeben hatte. Die Löslichkeit desselben in Wasser bei 20° wurde derart bestimmt, dass das bei der ersten Bestimmung ungelöst gebliebene Salz zur zweiten Bestimmung verwendet wurde, hierauf das Salz nochmals aus Wasser umkrystallisirt und in derselben Weise zu zwei neuen Bestimmungen verwendet wurde. Die Löslichkeit wurde derart gefunden mit 1:77·5, 1:85·8, 1:81·8, 1:105·4.

Aus den schwerer und aus den leichter löslichen Fractionen wurde die Base mit Ammoniak abgeschieden, aus Alkohol umkrystallisirt und Schmelzpunkt sowie Drehungsvermögen bestimmt. Die erstere zeigte Schmelzpunkt 210° und bei $p = 1$ und $t = 20°$ in absolutem Alkohol $[\alpha]_D = +163 \cdot 2°$, die zweite den Schmelzpunkt 218° und gab unter den gleichen Verhältnissen $[\alpha]_D = +172 \cdot 8°$.

Zu den Krystallwasserbestimmungen wurde bei 105° getrocknet.

I. 0·2425 *g* der zweiten Krystallisation des Sulfates verloren 0·0043 *g*.
II. 0·1174 *g* der zweiten Krystallisation vom Umkrystallisiren des Sulfates verloren 0·0034 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4 + 2H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
$2H_2O$	4·98	1·77	3·15

Die durch Silbernitrat abgeschiedene Base dürfte daher im Wesentlichen auch wieder Allocinchonin sein, welches eine Verunreinigung enthält, welche die Löslichkeit des Sulfates erhöht und den Schmelzpunkt drückt. Dass das Allocinchoninsulfat durch geringfügige Verunreinigungen in der Löslichkeit erhöht wird, zeigt die Untersuchung von Lippmann und Fleissner.

Ätherleichtlösliche Base.

Aus der ätherleichtlöslichen Base wurde, wie früher beschrieben, das saure Jodhydrat dargestellt. Die Menge des nach dem Umkrystallisiren auskrystallisirten Salzes entsprach im Durchschnitt einer Ausbeute von 26%. Das Jodhydrat stimmte in Löslichkeit, Farbe und Krystallform vollkommen mit dem bei der Spaltung mit Ätzkali erhaltenen überein. Die freie Base, aus trockenem Äther fractionell krystallisirt, hatte durchwegs den Schmelzpunkt 126—127° und auch die charakteristische Krystallform. Die bei $p = 3$ und $t = 20°$ in absolut alkoholischer Lösung ausgeführte Drehung ergab $[\alpha]_D = = +51 \cdot 39°$ (Hesse:[1] Schmelzpunkt 125—127° und $[\alpha]_D = = +51 \cdot 6°$ bei $p = 3$ und $t = 15°$).

[1] Liebig's Ann. 276, 91.

Aus den Mutterlaugen der Jodhydrate wurde die Base wieder abgeschieden, aber weder diese noch ein Salz krystallisirt erhalten.

Das Ergebniss der beiden Spaltungen zusammengefasst, ergibt sich, dass bei der Spaltung mit Ätzkali weniger ätherschwerlösliche Base entsteht, als bei der Spaltung mit Silbernitrat, dass man jedoch im ersteren Falle ein Gemisch von Allocinchonin mit nicht unerheblichen Mengen einer höher schmelzenden Base erhält, die vielleicht Tautocinchonin ist, im zweiten Falle jedoch fast nur Allocinchonin. Von der in Äther leicht löslichen Base erhält man bei der Kalispaltung gegen 80%, bei der Silbernitratspaltung aber viel weniger. Bei der Kalispaltung sind von den ätherlöslichen Basen circa 44%, bei der Silbernitratspaltung circa 28% α-Isocinchonin. Was für eine Base neben diesem noch vorhanden ist, konnte ich nicht mehr bestimmen.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Zd. H. Skraup, für das während meiner ganzen Studienzeit mir entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen, sowie ganz besonders für die Unterstützung und Förderung bei Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation herzlich und aufrichtig zu danken.

Über die Condensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol

von

G. v. Georgievics.

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien.

(**Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1899.**)

Die Übertragung der Reaction, nach welcher die Phtaleïne entstehen, auf die Bernsteinsäure, respective ihr Anhydrid, hat bekanntlich zu dem Baeyer'schen Succineïn (aus Bernsteinsäureanhydrid und Resorcin) und dem Rhodamin *S* (aus Bernsteinsäureanhydrid und Dimethyl-*m*-Amidophenol) von Kahn und Mayert geführt. Über die Frage, ob sich auch das Pyrogallol mit Bernsteinsäureanhydrid zu einem, dem Galleïn analogen Farbstoff condensiren lässt, ist mir nur eine kurze Angabe von Baeyer[1] bekannt, nach welcher durch Erhitzen der genannten Körper mit concentrirter Schwefelsäure ein Farbstoff gebildet wird, der gebeizte Stoffe etwas unreiner als Galleïn anfärbt.

Nach den Erfahrungen, die ich beim Studium der Condensation von Oxalsäure und Resorcin[2] gemacht hatte, erschien es wahrscheinlich, dass auch bei der Condensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol je nach den hiebei eingehaltenen Bedingungen ganz verschiedene Producte entstehen dürften. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Man erhält bei der Condensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol, durch Erhitzen für sich allein oder mit concentrirter Schwefelsäure, der Hauptsache nach einen Farbstoff, der

---

[1] Berl. Ber., *4*, 664.

[2] Mittheilungen des Technologischen Gewerbemuseums in Wien, 1898, Heft 11 und 12, S. 365—370.

Thonerdebeizen röthlichbraun anfärbt, aber mit Galleïn keine Ähnlichkeit besitzt. Daneben entstehen in beiden Fällen noch zwei Farbstoffe, wovon der eine Thonerdebeizen bräunlichgelb und der andere ziegelroth anfärbt. Von diesen drei Farbstoffen, deren Eigenschaften zu einem näheren Studium nicht einladen, möchte ich den zuletzt genannten deshalb nochmals erwähnen, weil er die absonderliche Eigenschaft besitzt, auf einem mit Thonerde- und Eisenbeizen bedruckten Stoff nur die ersteren anzufärben, und weil ein ähnlicher Farbstoff, mit derselben Eigenthümlichkeit, als ein Oxydationsproduct von Hämateïn auftritt.

Condensirt man aber Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol mit geschmolzenem Chlorzink, so erhält man neben den oben genannten Producten das gesuchte Analogon des Galleïns und ausserdem noch einen farblosen Körper, der aber auch ein Farbstoff ist, insofern er die Eigenschaft hat, Beizen anzufärben.

Die Condensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol verläuft demnach sehr complicirt, und beschränkte ich mich daher auf die Isolirung und Untersuchung der zwei zuletzt genannten Substanzen. Die Arbeit bot aber auch trotz dieser Einschränkung viel Schwierigkeiten, die jedenfalls nicht im Verhältniss zu der schliesslichen geringen wissenschaftlichen Ausbeute standen.

Das Pyrogallolsuccineïn entsteht durch Condensation von 1 Molekül Bernsteinsäureanhydrid mit 2 Molekülen Pyrogallol und verhält sich als Farbstoff dem Galleïn ausserordentlich ähnlich. Die Eisen-, Aluminium- und Chromlacke der zwei Farbstoffe sind in ihrer Nuance fast nicht von einander zu unterscheiden; doch sind die Färbungen des Galleïns durchwegs etwas lebhafter. In der Lichtechtheit ist das Pyrogallolsuccineïn (respective sein Chromlack) dem Galleïn etwas überlegen.

Seine geringe Löslichkeit in den gebräuchlichen Solventien erschwerte sehr die Reinigung des neuen Farbstoffes; sie wurde überhaupt nur durch den Umstand ermöglicht, dass der Farbstoff die Eigenschaft hat, unter gewissen Umständen mit Mineralsäuren krystallisirte Verbindungen zu geben. In Alkalien

löst sich derselbe mit schön blauer Farbe, die durch Oxydation bald braun wird. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Pyrogallolsuccineïn bis gegen 100° C. nicht merklich verändert; auf höhere Temperaturen erhitzt, geht der Farbstoffcharakter völlig verloren, während unter diesen Umständen das Galleïn bekanntlich in Cöruleïn übergeht. Bei der Reduction des Pyrogallolsuccineïns mit Zinkstaub und Natronlauge geht die blaue Farbe der Lösung in gelbbraun über; sie wird aber durch den Sauerstoff der Luft sofort wieder in Blau verwandelt, und zwar viel rascher als dies beim Galleïn, bei dem analogen Versuch, der Fall ist. Bei dem Versuche, aus dem Pyrogallolsuccineïn durch Erhitzen auf 180° C. Wasser abzuspalten, wie dies Baeyer[1] beim Galleïn mit Erfolg gethan hat, trat unter starkem Gewichtsverlust Schwärzung des Farbstoffes ein und verlor derselbe seine Löslichkeit in Alkali.

Das zweite Product der Condensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol mit Chlorzink, das untersucht wurde, ist, wie schon oben erwähnt, eine vollkommen farblose, gut und leicht krystallisirende Substanz, die sich ebenfalls durch ihre Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln auszeichnet. Bemerkenswerth ist ihre, bei einem weissen Körper gewiss seltene Eigenschaft, Beizen anzufärben. Auch das Nencki'sche Gallacetophenon, mit welchem der neue Farbstoff zunächst vergleichbar erscheint, ist auch nach wiederholter Reinigung nie ganz farblos, sondern immer schwach bräunlichgelb gefärbt. Die Beizenfärbungen des neuen Farbstoffes sind den des Gallacetophenons sehr ähnlich.[2]

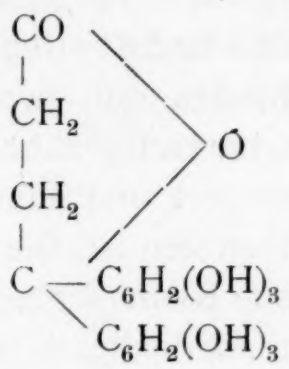
Die Bildungsweise und Constitution dieses Condensationsproductes betreffend, wären zunächst die beiden Formeln $C_{16}H_{14}O_8$ und $C_{10}H_8O_5$ in Betracht zu ziehen. Nach der ersten wäre der Farbstoff durch Condensation von 1 Molekül Bernsteinsäureanhydrid mit 2 Molekülen Pyrogallol, nach der zweiten Formel aus 1 Molekül Bernsteinsäureanhydrid mit 1 Molekül Pyrogallol, in beiden Fällen unter Austritt von 1 Molekül Wasser, entstanden.

---

[1] Ber. Berl., *4*, 663.

[2] Thonerdebeizen werden gelb, Eisenbeizen grau angefärbt.

Die Elementaranalyse gestattete nicht, eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln zu treffen, da das procentische Verhältniss von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in beiden fast dasselbe ist. Zu Folge der Zusammensetzung seiner Phenylhydrazinverbindung und der eines Acetylderivates muss aber der Farbstoff eine der Formel $C_{16}H_{14}O_8$ entsprechende Zusammensetzung, haben und wäre demnach als ein Digallacyl $C_6H_2(OH)_3—CO—CH_2—CH_2—CO—C_6H_2(OH)_3$ zu betrachten, da die unsymmetrische Formel



dem Pyrogallolsuccineïn, in Folge seiner grossen Ähnlichkeit mit Galleïn, beigegeben werden muss.

Sowie das Diphenacyl $C_6H_5.CO—CH_2—CH_2—CO—C_6H_5$, von welchem auch der Name »Digallacyl« abgeleitet wurde, gibt diese Substanz mit Phenylhydrazin ein Osazon und mit concentrirter Schwefelsäure eine charakteristische Farbenreaction, die aber hier sicher, zum Theil wenigstens, auf einer Oxydation beruht. Analog dem Diphenacyl sind auch beim Digallacyl durch Destillation über Zinkstaub keine fassbaren Reductionsproducte erhältlich.

Ausser diesen Thatsachen möchte ich noch die Schwerlöslichkeit des neuen Farbstoffes, seine grosse Widerstandsfähigkeit gegen Reductionsmittel und endlich noch den Umstand erwähnen, dass derselbe beim Lösen in Ätzalkalien nicht aufgespalten wird, wodurch die übrigen Formeln, die man bei Annahme der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_8O_5$ construiren kann, ausgeschlossen sind. Eine Moleculargewichtsbestimmung war in Folge seiner Schwerlöslichkeit nicht ausführbar.

Versuche, die eigenthümliche Reaction, welcher das Digallacyl seine Entstehung verdankt, auf andere aromatische Phenole auszudehnen, ergaben nicht das gewünschte Resultat.

Experimentelles.

Die Condensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol, sowie auch die Aufarbeitung der Reactionsmasse wurde in verschiedener Weise vorgenommen, je nachdem als es sich darum handelte, das Pyrogallolsuccineïn oder das Digallacyl darzustellen.

Pyrogallolsuccineïn. 10 *g* Bernsteinsäureanhydrid werden mit 20 *g* Pyrogallol und 8—10 *g* geschmolzenem Chlorzink durch mehrere Stunden auf circa 170° C. erhitzt. Das ganz schwarz gefärbte, harzartig zähe Reactionsproduct wird mit Alkohol so lange verrührt und schwach erwärmt, bis fast vollständige Lösung eingetreten ist. Die Lösung wird in Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag nach dem Filtriren in Soda gelöst und nach abermaligem Filtriren mit Salzsäure ausgefällt. Die letzten Operationen: Lösen in Soda und Fällen mit Salzsäure werden wiederholt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, getrocknet, wieder gewaschen und schliesslich nach nochmaligem Trocknen mit immer frischen Mengen Alkohol so lange ausgekocht, bis dieser kaum mehr gefärbt wird. Nach dieser Behandlung ist das Pyrogallolsuccineïn von den in der Einleitung erwähnten, gleichzeitig entstehenden Farbstoffen befreit und nur mehr durch eine schwarze Substanz verunreinigt, von welcher es durch Überführung in sein gut krystallisirendes Sulfat getrennt werden kann.

Zu diesem Zwecke wird es in kleinen Portionen mit concentrirter Schwefelsäure kalt oder lauwarm verrieben, wobei schliesslich fast vollständige Lösung eintritt. Diese Lösung wird nach dem Filtriren einige Tage ruhig stehen gelassen. Nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit mit dunkelstahlblauen glitzernden Krystallen, die mit schwarzen amorphen Flocken vermischt sind, erfüllt. Von den letzteren können die specifisch schwereren Krystalle durch Abschlemmen mit starker Schwefelsäure fast vollkommen getrennt werden. Durch nochmaliges Auflösen der Krystalle in concentrirter Schwefelsäure erhält

man nach längerem Stehen der Lösung eine vollkommen reine und homogene Krystallisation der Schwefelsäureverbindung des Pyrogallolsuccineïns.

Diese Substanz krystallisirt, wie schon erwähnt, in dunkelblauen Krystallen; unter dem Mikroskop betrachtet, stellen sie sich als grosse bräunlichgelbe Platten dar. Durch Wasser werden sie unter Abscheidung des freien Pyrogallolsuccineïns, in amorphem Zustande, zersetzt. Diese Verbindung konnte nicht analysirt werden, weil eine vollständige Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure ohne theilweise Zersetzung nicht möglich war. Das aus dem Sulfat dargestellte Pyrogallolsuccineïn gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·2687 *g* Substanz (bei 120—130° C. getrocknet) gaben 0·5673 *g* Kohlensäure und 0·0942 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_8$
C	57·57	57·48
H	3·90	4·16

Das Pyrogallolsuccineïn ist ein rothbraunes Pulver; es ist so gut wie unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; beim Auflösen in Pyridin wird es verändert. Beim Erhitzen auf 180° C. wird es vollkommen zersetzt. Durch Reduction mit Natronlauge und Zinkstaub konnte kein krystallisirtes Reductionsproduct erhalten werden. Mit Alkohol und etwas concentrirter Salzsäure einige Zeit gekocht, geht es vollkommen in Lösung, und nach dem Erkalten scheidet sich aus derselben eine Verbindung von 1 Molekül Pyrogallolsuccineïn mit 1 Molekül Salzsäure in Form von metallisch glänzenden Kryställchen ab, die, unter dem Mikroskope betrachtet, braungelbe Platten darstellen. Bei 105—110° C. wird aus dieser Verbindung die Salzsäure quantitativ abgespalten, wobei Form und Farbe der Krystalle erhalten bleibt.

0·115 *g* Substanz hatten beim Erhitzen auf 105—110° C. 0·0116 *g* an Gewicht verloren.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für 1 Molekül Salzsäure
10·08	9·85

Die directe Bestimmung der Salzsäure ergab:

0·1716 *g* Substanz (lufttrocken) gaben 0·0609 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_8.HCl$
HCl	9·03	9·85

Digallacyl. Zur Darstellung dieses Körpers wurden 10 *g* Bernsteinsäureanhydrid und 20 *g* Pyrogallol zunächst auf circa 150° C. erhitzt und dann circa 8 *g* geschmolzenes feingepulvertes Chlorzink zugesetzt. Die Bildung des Digallacyls fängt sofort an, wie an einer herausgenommenen Probe leicht constatirt werden kann. Dennoch gelang es nicht, trotz mannigfacher Variirung der Versuchsbedingungen, die Ausbeute über 15—20% zu bringen. Je länger und je höher man erhitzt, desto mehr entstehen von den oben besprochenen Farbstoffen.

Die Schmelze wurde meist nach 10—20 Minuten langem Erhitzen in wenig kochendem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst und diese Lösung etwa 2 Tage lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich das entstandene Digallacyl zum grössten Theil, in sehr stark verunreinigtem Zustand abgeschieden. Dieses Rohproduct wird abgesaugt, auf Thonteller gestrichen und nach vollständigem Eintrocknen das Digallacyl durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol von den Verunreinigungen befreit. Aus diesen Lösungen scheidet sich das Digallacyl in Form von schwach bräunlichen Nadeln ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen weiss werden. Da es aber in Alkohol ausserordentlich schwer löslich ist, so ist auch seine Reindarstellung eine ziemlich langwierige Arbeit.

Das Digallacyl krystallisirt aus Alkohol in feinen glänzenden Nadeln, die meist büschelförmig vereinigt auftreten. Aus Eisessig scheidet es sich in silberglänzenden Kryställchen (mikroskopisch prismatische Nadeln oder rhombische Plättchen) ab. In den anderen, im Laboratorium gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es meist ganz unlöslich; in geringen Mengen löst es sich in Phenol, Nitrobenzol und Naphtalin. Im Capillarrohr erhitzt, fängt es bei circa 270° C. an, sich dunkel zu färben, ohne zu schmelzen. In Natriumbicarbonat ist es

unlöslich; erst bei längerer Einwirkung ist eine geringe Veränderung (Gelbfärbung) zu constatiren. In Sodalösung hingegen ist es leicht mit gelber Farbe löslich. In starker Natronlauge löst es sich mit gelber Farbe und färbt sich die Lösung durch Oxydation rasch grünlich, unter Abscheidung von grünen Flocken. Wenn man diese Lösung sofort nach ihrer Bereitung in eine Säure eingiesst, so scheidet sich unverändertes Digallacyl ab. Es enthält also keinen leicht aufspaltbaren Ring. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt es eine sehr schöne Farbenreaction. Es löst sich in der Kälte mit gelber Farbe, und bei gelindem Erhitzen schlägt die Farbe fast momentan in ein intensives Violett, etwa von der Nuance eines stark rothstichigen Methylvioletts, um. Offenbar handelt es sich hier um eine Oxydation, weil man durch Versetzen einer kalten Lösung von Digallacyl in concentrirter Schwefelsäure mit etwas Eisenchlorid denselben Farbenumschlag auch ohne Erhitzen der Lösung hervorbringen kann. Bei vorsichtigem Verdünnen (unter Kühlung) dieser violetten Lösung scheidet sich eine in Wasser leichtlösliche Substanz in Form von grünen Flocken ab. Dieselbe löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit derselben violetten Farbe.

Diese Reaction erinnert an einige ungesättigte Ketone, z. B. an das Anhydrobisoxydiketohydrinden,[1] an das Dipiperonalaceton von Haber[2] etc. Es könnte also hiebei aus dem Digallacyl ein ungesättigtes Diketon entstanden sein. Dasselbe könnte wahrscheinlich leicht in krystallisirtem Zustande in Form seiner Phenylhydrazinverbindung (siehe weiter unten) erhalten werden. Durch andere Arbeiten verhindert, ist aber die weitere Verfolgung dieser Reaction aufgegeben worden. Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Digallacyl in Eisessig gelöst, bleibt dasselbe unverändert. Auch bei der Einwirkung von Zinkstaub auf in Ätzalkalien gelöstes Digallacyl tritt keine Reduction, sondern nur eine theilweise Oxydation ein, wie denn überhaupt das Digallacyl in seinen alkalischen Lösungen durch den Sauerstoff der Luft sehr leicht oxydirt wird. Die Destillation über

---

[1] Jos. Landau, Berl. Ber., 1898, S. 2094.

[2] Berl. Ber., *24*, 617.

Zinkstaub lieferte kein fassbares Product. Bei der Elementaranalyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0·2669 *g* Substanz gaben 0·563 *g* Kohlensäure und 0·1048 *g* Wasser.
II. 0·2395 *g* Substanz gaben 0·5074 *g* Kohlensäure und 0·0892 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{16}H_{14}O_8$
C	57·51	57·70	57·48
H	4·36	4·13	4·16

Acetylirung des Digallacyls. Kocht man dieses circa $1^1/_2$ Stunden lang mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid, so erhält man beim Eingiessen der Lösung in Wasser eine klebrige Ausscheidung eines Acetylproductes, welche allmälig, besonders beim Verreiben mit Wasser, krystallinisch wird. Aus Eisessig umkrystallisirt, erhält man mikroskopische Nädelchen, deren Enden zugespitzt sind. Die Substanz schmilzt bei 230—231° C. und ist zufolge ihrer leichten Löslichkeit in kalter Sodalösung als ein unvollständig acetylirtes Product aufzufassen. Die Acetylbestimmung gab Zahlen, welche zwischen denen eines Tetra- und Pentaacetylderivats stehen:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_4O_8$	$C_{16}H_9(C_2H_3O)_5O_8$
C_2H_3O	36·62	34·2	39·5

Herr Dr. Wenzel hatte die Liebenswürdigkeit, die Acetylbestimmung dieser Verbindung, sowie auch die der weiter unten beschriebenen, nach seiner Methode vorzunehmen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

Mit concentrirter Schwefelsäure zeigt das Acetylproduct dieselbe charakteristische Farbenreaction wie das Digallacyl selbst.

Durch Kochen des Digallacyls mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man zwar ein in Alkalien unlösliches Product. Dasselbe krystallisirt aber nicht und zeigt auch nicht die charakteristische Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure. Ein vollständig acetylirtes Product erhält man, indem

man das Digallacyl durch mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid kocht. Dasselbe ist fast unlöslich in Alkohol, in Eisessig hingegen sehr leicht löslich. Es wurde umkrystallisirt durch Auflösen in Eisessig und Versetzen der heissen Lösung mit Alkohol. Man erhält nach einigem Stehen der Lösung eine Krystallisation, die aus mikroskopischen Prismen besteht, welche auch nach wiederholter Krystallisation bei 170—171° C. schmelzen, wobei aber einige Grad früher ein Sintern eintritt. In Sodalösung ist es unlöslich. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt es die für das Digallacyl charakteristische Farbenreaction. Die Acetylbestimmung nach Dr. Wenzel's Methode ergab:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8(C_2H_3O)_6O_8$
C_2H_3O	43·57	44·01

Die Substanz ist daher das Hexacetylderivat des Digallacyls.

Digallacylosazon. Man erhält diese Verbindung, wenn man das Digallacyl mit Phenylhydrazin und Alkohol so lange kocht, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Das entstandene Product kann durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol sehr leicht rein, in Form von büschelförmig gruppirten, schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten werden. Dieselben bestehen aus Prismen, die an den Enden pyramidal zugespitzt sind.

Im Capillarrohr erhitzt, fängt die Substanz bei circa 190° C. an sich dunkel zu färben; bei 206—207° C. tritt plötzliche Zersetzung unter Schwarzfärbung und starkem Aufschäumen ein. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt sie die für das Digallacyl charakteristische Farbenreaction; nach einiger Zeit scheiden sich aus dieser Lösung Krystalle ab. Der Analyse zufolge ist sie das Osazon des Digallacyls und enthält ein Molekül Krystallalkohol:

0·3185 *g* Substanz hatten beim Trocknen bei 105—110° C. unter schwacher Braunfärbung 0·0413 *g* an Gewicht verloren.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für 1 Moleküle Krystallalkohol
12·96	13·37

0·2355 *g* Substanz (bei 105—110° C. getrocknet) gaben 0·563 *g* Kohlensäure und 0·1066 *g* Wasser.

Stickstoffbestimmung: 1. $s = 0·286\,g$, $v = 28·5$, $t = 19·5°$, $b = 717$, $w = 16·86$. 2. $s = 0·2769\,g$, $v = 26·2$, $t = 19·5$, $b = 736$, $w = 16·86$.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{28}H_{26}N_4O_6$
	I	II	
C	65·18	—	65·36
H	5·01	—	5·06
N	10·76	10·5	10·89.

Über Brasilin und Hämatoxylin

(V. Mittheilung)

von

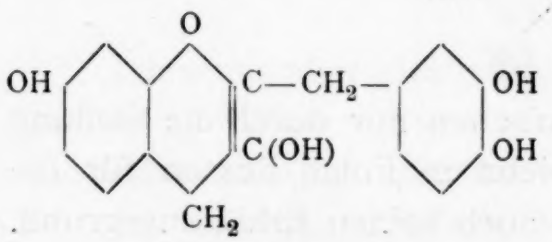
J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

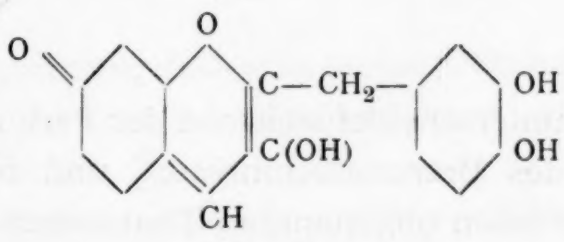
(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1899.)

Meine letzte Abhandlung über Brasilin[1] hat eine Reihe von Publicationen veranlasst, über die ich mich zu äussern gezwungen sehe.

Die Arbeiten von Gilbody und Perkin[2] betreffend, muss ich, da die ausführlichen Daten erst angekündigt sind, mich vorläufig abwartend verhalten. Die unter dem Vorbehalte näherer späterer Begründung dem Brasilin und dem Brasileïn von den genannten Autoren zuerkannten Constitutionsformeln



Brasilin



Brasileïn

lassen aber vorläufig, meiner Ansicht nach, noch Manches zu wünschen übrig. Die alkoholische Natur einer Hydroxylgruppe im Brasilin ist von Hummel und A. G. Perkin[3] und von Schall und Dralle[4] als wahrscheinlich bezeichnet, von mir[5]

---

1 Monatshefte für Chemie, XIX, 738.

2 Proceeding chem. soc., auch Centralblatt, 1899, I, 750 und 936.

3 Berl. Ber., XV, 2343.

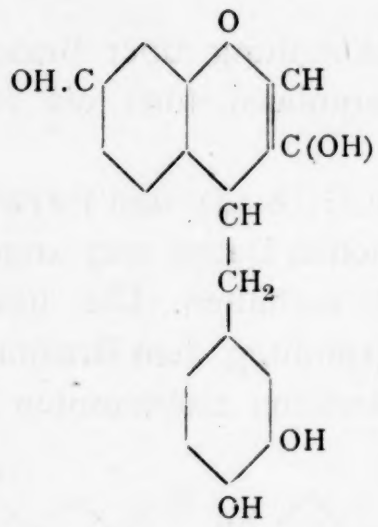
4 Berl. Ber., XXIII, 1434.

5 Monatshefte für Chemie, XVI, 906.

bewiesen worden. Weiterhin habe ich gezeigt, dass im Brasilinmolekül sich vier Wasserstoffatome wegoxydiren lassen, ohne dass sich die Functionen der Sauerstoffatome ändern bis auf den Umstand, dass die früher alkoholische Hydroxylgruppe dann wie eine phenolische reagirt. Für diese beiden fundamentalen, bisher unwidersprochenen Thatsachen, liefert die Formel von Gilbody und W. H. Perkin jr. gar keine Erklärung.

Die Richtigkeit der Brasilinformel von Gilbody und Perkin zugegeben, lassen sich übrigens gegen ihre Formel des Brasileïns alle die Umstände geltend machen, welche ich gegen die Chinonnatur des Brasileïns in meiner letzten Publication angeführt habe.

Die Formel des Brasilins von Feuerstein und v. Kostanecki[1]



unterscheidet sich von der Perkin'schen nur durch die Stellung des Brenzcatechinrestes, und bietet in Folge dessen für die beiden obgenannten Thatsachen auch keinen Erklärungsgrund. Das Wegoxydiren der vier Wasserstoffatome allein genügt nicht, wenn damit nicht gleichzeitig eine Wandlung der Hydroxylgruppe verbunden ist.

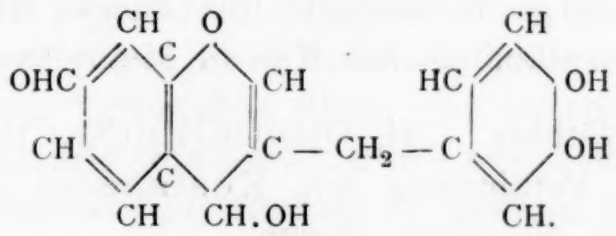
Die Formel des Brasileïns betreffend, möchte ich bemerken, dass nicht nur das von v. Kostanecki citirte Argument gegen die Chinonnatur für mich massgebend war. In meiner letzten Abhandlung wird man eine ganze Reihe anderer Wahrscheinlichkeitsbeweise dagegen finden. Ausserdem hat in diesem speciellen Falle der Terminus »Acetyliren« eine etwas modificirte

[1] Berl. Ber., XXXII, 1024.

Bedeutung insoferne, als das Brasileïn bisher immer mit Anhydrid unter Zuhilfenahme von Zinkstaub behandelt wurde.

Die Wichtigkeit des Studiums des Oxydationsproductes von Schall und Dralle habe ich in meiner letzten Abhandlung betont und dasselbe auch meinerseits in nahe Aussicht gestellt. Den kleinen Differenzen im Schmelzpunkt einzelner Fisetolderivate lege ich, wie v. Kostanecki selbst, keinen grossen Werth bei. Hingegen vermisse ich die Angabe, ob die Herren Feuerstein und v. Kostanecki neben der Darstellungsweise des Oxydationsproductes auch die Ausbeute wesentlich verbessert haben. Es ist dies nicht unwichtig, weil die ursprüngliche Ausbeute von Schall und Dralle eine sehr schlechte war.

Das experimentelle Material v. Kostanecki's lässt übrigens ausser den beiden obgenannten Formeln noch eine ganze Reihe von Möglichkeiten zu. Man kann auch eine Formel mit einem alkoholischen Hydroxyl construiren, welche den Beobachtungen v. Kostanecki's vollkommen Genüge leistet, wie folgendes Beispiel beweisen soll:



Ich muss aber gleich hinzufügen, dass von meinem Standpunkte aus diese Formel ebenso wenig befriedigen kann, als die anderen bisher aufgestellten.

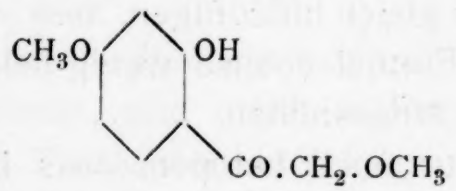
Ich möchte nur noch betonen, dass für mich vorläufig noch keine zwingenden Gründe zur Annahme des präformirten Pyronringes im Brasilin vorhanden sind, und dass dementsprechend noch andere Configurationen, welche bei der Oxydation den Körper von Schall und Dralle liefern können, berücksichtigt werden müssten.

Die Zeit zur Aufstellung einer vollkommen befriedigenden Formel des Brasileïns ist, wie mir scheint, noch nicht gekommen. Dazu bedarf es noch einer gründlichen, experimentell sicheren Feststellung bestimmter fundamentaler Thatsachen. Ich rechne dazu die Frage nach der Zahl der Hydroxyle im Brasileïn,

respective die Frage, ob das von mir dargestellte Acetyltrimethylbrasileïn wirklich vom Brasileïn derivirt oder nicht. Eine weitere sehr wichtige Frage ist die nach der Natur des Reductionsproductes des Brasileïns. Endlich ist es noch nicht entschieden, ob die Bildung der Dehydrobrasilinäther durch die der Brasileïnäther hindurchgeht oder nicht. Ohne directe oder indirecte sichere Ermittlung dieser und anderer Thatsachen ist die Aufklärung der Constitution des Brasilins auf analytischem Wege meiner Ansicht nach nicht gut möglich.

In dieser Richtung gedenke ich auch weiterhin mein Ziel unentwegt zu verfolgen, obwohl mir meine beschränkten Mittel es nicht erlauben, gleichen Schritt mit den Herren Perkin und v. Kostanecki einzuhalten.

Zum Schlusse muss ich einige Bemerkungen zur Geschichte des Fisetols mir erlauben. Feuerstein und Kostanecki haben einen Körper erhalten, der die Eigenschaften »des von Herzig (Monatshefte für Chemie, XII, 187) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methylfisetin erhaltenen Fisetoldimethyläthers $C_6H_3(\overset{1}{O}H)(\overset{3}{O}CH_3)(CO.CH_2.OCH_3)$ besass, welcher Verbindung, wie Kostanecki und Tambor bewiesen haben, die Structurformel



zukommt.«

Dieser der Publication wörtlich entnommene Satz bedarf wegen seiner theilweisen Kürze und etwas ungewöhnlichen Ausdrucksweise dringend einer Erläuterung. Wollte man daraus folgern, dass Kostanecki und Tambor die Constitution des Fisetoldimethyläthers aufgeklärt haben, so wäre dies ein grosser Irrthum. Richtig ist vielmehr, dass ich die Constitution dieses Körpers vollkommen richtig erkannt und bewiesen habe bis auf die Stellung der Seitenkette. Also Herzig hat nicht nur den Körper »erhalten«, sondern seine Erkenntniss so weit

gefördert, dass nur noch die Stellung der Seitenkette zu »beweisen« war. Der Beweis für die Stellung der Seitenkette wurde nun allerdings von Kostanecki und Tambor erbracht. Dabei muss aber noch bemerkt werden, dass der Ort für die Seitenkette schon vorher von Herzig aus der Constitution des Fisetins ganz richtig erschlossen worden war. Auf den richtigen Nachweis des bereits richtig erschlossenen Ortes der Seitenkette reducirt sich also das gesammte Verdienst von Kostanecki und Tambor bei der Aufklärung der Constitution des Fisetols, und man wird zugeben, dass in der Darstellung von Feuerstein und Kostanecki Licht und Schatten ungleich vertheilt sind.

Und nun zu den Belegen für die obigen Betrachtungen. Die wenn auch vielleicht zufällige, so doch überraschend consequente, mangelhafte Citirung meiner Arbeiten muss verwirrend auf die Leser wirken, und ich will daher auch in diesem Punkte Klarheit schaffen. Die Herren Fachgenossen werden vergebens in meiner von v. Kostanecki und Feuerstein citirten Abhandlung (Monatshefte für Chemie, XII, 187) einzelne von diesen Autoren bezogene Angaben suchen, wie z. B. das Hydrazon des Fisetoldimethyläthers. Diese Verbindung findet sich beschrieben in einer Arbeit von Herzig und Smoluchowski, betitelt «Zur Constitution des Fisetols« (Monatshefte für Chemie, XIV, 39), welche nicht citirt wurde. In dieser Arbeit wurde die Constitution der Fisetolderivate bis auf die Stellung der Seitenkette vollkommen aufgeklärt und dabei als Endproduct bei der Oxydation des Diäthylfisetols eine Monoäthylresorcylsäure beschrieben. Für die entsprechende Resorcylsäure wurde ursprünglich von Herzig und Smoluchowski die Stellung $\overset{1}{\text{COOH}} : \overset{2}{\text{CH}} : \overset{6}{\text{OH}}$ vermuthet. Herzig[1] hat dann aus der Constitution des Fisetins die richtige Stellung der Seitenkette im Diäthylfisetol und der Carboxylgruppe in der Monoäthylresorcylsäure erschlossen. Etwas später zeigten Kostanecki und Tambor,[2] dass diese

---

[1] Monatshefte für Chemie, XV, 683, November 1894. Auch diese Arbeit ist weder von Feuerstein und Kostanecki, noch von Kostanecki und Tambor citirt worden.

[2] Berl. Ber., XXVIII, 2302, Juli 1895.

Monoäthylresorcylsäure auch bei der Oxydation des Resacetophenonmonoäthyläthers entsteht, und damit war die Stellung $\overset{1}{COOH} : \overset{2}{OH} : \overset{4}{OH}$ bestätigt. Obwohl nun die Stellung in der Monoäthylresorcylsäure das tertium comparationis bildet, wird auch in der Arbeit von Kostanecki und Tambor consequent die bewusste Abhandlung von Herzig und Smoluchowski (Monatshefte für Chemie, XV, 39) nicht citirt, so dass nach den Citaten von Kostanecki und Tambor das eigentliche Substrat ihrer eigenen Arbeit in der Literatur nicht zu finden wäre.

Über die Einwirkung von Brenztraubensäure auf Malonsäure (Synthese der Itaconsäure)

von

Karl Garzarolli-Thurnlackh.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1899.)

Die Einwirkung von Brenztraubensäure auf bernsteinsaure und brenzweinsaure Salze, gewöhnlich unter Zuhilfenahme von Essigsäureanhydrid, hat zur Synthese einer Reihe von Verbindungen geführt, welche sich als dialkyl-substituirte Maleïnsäureanhydride erwiesen haben.[1]

Es war nun von Interesse, zu erfahren, wie sich die Malonsäure der Brenztraubensäure gegenüber verhalten würde. Man konnte hiebei die Bildung des Anhydrides einer Methylmaleïnsäure, d. h. der Citraconsäure oder — da nur Essigsäure als Condensationsmittel angewendet werden konnte — eventuell der α-Methyläpfelsäure — der Citramalsäure — erwarten.

Äquimoleculare Mengen von Brenztrauben- und Malonsäure wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Eisessig in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben im Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit begann schon die Entwicklung von Kohlendioxyd und dauerte, allmälig schwächer werdend, 48 bis 56 Stunden an.

Der gelb gefärbte Kolbeninhalt wurde im Vacuum von den flüchtigen Säuren befreit, der Rückstand in Wasser aufgenommen und diese Lösung nochmals im luftverdünnten Raume unter Anwendung eines Wasserbades der Destillation unterworfen.

---

[1] Fittig, Annalen der Chemie, 267, 204.

Der Destillationsrückstand wurde in wässeriger Lösung mit Thierkohle behandelt und die schwach gefärbte Lösung bei gelinder Wärme concentrirt.

Nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure schieden sich kleine glänzende Kryställchen ab. Sobald die Krystallisation beginnt, ist es zweckmässig, die Flüssigkeit aus dem Exsiccator zu entfernen. Nach etwa 14 Tagen ist die Ausscheidung der Krystalle beendet und diese werden nun durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, scharf abgepresst und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die Ausbeute an diesen Krystallen betrug gegen 10% der angewandten Brenztraubensäure.

Das auf die erwähnte Weise erhaltene Reactionsproduct stellt kleine, scheinbar rhombische Krystalle dar und ist in kaltem Wasser schwerer löslich als in heissem. Alkohol und Äther nehmen es sehr leicht auf. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt zwischen 160 und 161° C.

In nicht zu verdünnter Lösung mit überschüssigem Eisenchlorid gekocht, bewirkt sie die Abscheidung eines röthlichbraunen Niederschlages, der auch nach dem Erkalten nicht mehr verschwindet. Carbonate werden durch eine wässerige Lösung derselben unter Entwicklung von Kohlendioxyd zerlegt.

1·9181 *g* Substanz verloren beim Trocknen in vacuo 0·0002 *g* an Gewicht.

(a) 0·3286 *g* Substanz verbrannt, gaben 0·5513 *g* Kohlendioxyd und 0·1397 *g* Wasser.

(b) 0·2492 *g* Substanz verbrannt gaben 0·4190 *g* Kohlendioxyd und 0·1049 *g* Wasser.

(c) 0·2998 *g* Substanz verbrannt gaben 0·5084 *g* Kohlendioxyd und 0·1279 *g* Wasser.[1]

Daher in 100 Theilen:

	a	*b*	*c*
C	45·76	45·86	46·25
H	4·67	4·68	4·71.

[1] Siehe Anmerkung Seite 471.

Diese Bestimmungen führen zur einfachsten Formel $C_5H_6O_4$.

	Berechnet für $C_5H_6O_4$	Gefunden im Mittel aus *a*, *b*, *c*
C	46·15%	45·96%
H	4·61	4·69

Zur Bestimmung der Moleculargrösse der Verbindung wurde ein Calciumsalz derselben dargestellt.

Es scheidet sich beim Abdampfen der mit Calciumcarbonat in der Kochhitze neutralisirten Säurelösung in feinen farblosen Nädelchen ab, die lufttrocken beim Stehen über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust erleiden.

0·7875 *g* des Kalksalzes verloren über Schwefelsäure 0·0010 *g* an Gewicht.

0·4143 *g* desselben gaben beim Erhitzen auf 180° C. 0·0392 *g* Wasser ab.

0·2009 *g* wasserhältiger Substanz lieferten 0·1464 *g* Calciumsulfat.

	Berechnet für $C_5H_4O_4Ca+H_2O$	Gefunden
Ca	21·50%	21·46%
H_2O	9·62	9·46

Das Ergebniss dieser Analysen, im Zusammenhange mit den Eigenschaften der untersuchten Substanz betrachtet, zeigt, dass der durch die Einwirkung von Brenztraubensäure auf Malonsäure entstandene krystallisirbare Körper »Itaconsäure« ist.

Die Richtigkeit dieses Befundes wurde noch bestätigt durch das Verhalten der Säure zu Anilin und durch ihre Umwandlung in Citraconsäure.

Zur Darstellung der Anilidoverbindung wurde die in Wasser gelöste Säure mit Anilin versetzt, solange sich dieses noch löste und die erhaltene Lösung etwa zwei Stunden hindurch in siedendem Wasser erhitzt.

Nach dem Erkalten hatten sich kurze dicke Prismen ausgeschieden.

Zur Reinigung wurden sie in viel kochendem Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Nach dem Erkalten der Lösung waren weisse seidenglänzende Blättchen ausgeschieden, die bei 189° C. schmolzen und durch heisse concentrirte Salzsäure nicht verändert wurden, also die charakteristischen Eigenschaften der Pseudoitaconanilsäure zeigten.

0·2082 *g* Substanz lieferten (nach Dumas) 13·1 *cm*³ Stickstoff bei 18·3 C. und 741·5 *mm* Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3$	Gefunden
N.....	6·83%	7·09%

Zur Umwandlung der Itaconsäure in die Citraconsäure wurde eine kleine Menge der ersteren in einem Siedekölbchen, das mit der Vorlage verschmolzen war, in einem kleinen Ölbade (Porzellantiegel) auf 220—230° C. erhitzt. Die Vorlage war mit einer Peligotröhre, die Barytwasser enthielt, verbunden.

Es destillirte zuerst Wasser, dann ein gelb gefärbtes Öl über, Kohlensäure hatte sich nicht gebildet. Im Kölbchen war eine ganz geringe Menge einer dunkelbraun gefärbten, harzigen Masse hinterblieben.

Da die Menge des Destillates zu gering war, um daraus Citraconsäure als solche im reinen Zustande erhalten zu können, so wurde das Destillat in Wasser gelöst, mit Anilin versetzt und im Wasserbade während einer halben Stunde erwärmt.

Beim Erkalten trat zuerst eine milchige Trübung der Flüssigkeit ein, dann schieden sich lange, sehr dünne, gelb gefärbte Nadeln ab.

Dieselben wurden abgesaugt, in sehr verdünntem, kochenden Weingeist gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Man erhielt schliesslich centimeterlange dünne Krystallnadeln, welche zwischen 97—98° C. schmolzen, in Alkohol und Äther leicht löslich waren und beim Erwärmen mit Natronlauge Anilin abschieden, somit die Eigenschaften des Citraconanils zeigten.

0·2554 *g* Substanz gaben 18 *cm*³ Stickstoff bei 20·7° C. und 741·5 *mm* Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2$	Gefunden
N.....	7·48%	7·86%.

Da die Bildung der Itaconsäure auf dem von mir eingeschlagenen Wege vielleicht nur durch die Einwirkung der Essigsäure auf zuerst entstandene Citraconsäure bedingt war, so wurde absolut reine Citraconsäure mit Eisessig am Rückflusskühler im Wasserbade durch 48 Stunden erwärmt. Der nach dem Abdampfen der Essigsäure hinterbliebene Rückstand schied mit Wasser ein Öl ab, das sich in diesem beim Erwärmen löste. Aus dieser Flüssigkeit krystallisirte über Schwefelsäure reine Citraconsäure vom Schmelzpunkt 80° C.; die Mutterlauge enthielt dieselbe Säure. Die zurückgewonnene Säure betrug jedoch nur ein Drittel der angewandten, was sich aus der grossen Flüchtigkeit der Citraconsäure mit Essigsäuredampf erklärt.

Die geringe Ausbeute an Itaconsäure wurde in der Veränderung, welche die Brenztraubensäure beim Erwärmen für sich und mit Essigsäure erleidet — sie wird dabei in eine gummiartige, bei 100° C. im Vacuum nicht mehr flüchtige Säure umgewandelt — gesucht.

Es wurde daher bei einem Versuche die Brenztraubensäure durch ihren Äthylester ersetzt und dieser mit der Malonsäure, jedoch ohne Zusatz von Eisessig, erwärmt. Der Erfolg war jedoch in Bezug auf die Menge der gebildeten Itaconsäure[1] nicht günstiger.

Der nach dem Auskrystallisiren der Itaconsäure verbliebene Rückstand konnte in diesem Falle — da keine Essigsäure vorhanden war — zum Nachweise eventuell gebildeter Citraconsäure benützt werden, der bei Gegenwart verhältnissmässig grosser Mengen von Essigsäure ziemlich aussichtslos ist. Zu diesem Zwecke wurde der erwähnte Rückstand mit Wasser verdünnt und im Vacuum im Wasserbade abdestillirt. Dieses

[1] Die Seite 468 unter *c* angeführte Analyse wurde mit aus Brenztraubensäureester dargestellter Substanz ausgeführt.

Verfahren wurde zweimal wiederholt und die Destillate vereinigt.

Das Destillat wurde nun mit Phenylhydrazin versetzt. solange sich dasselbe löste, mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt.[1]

Die in reichlicher Menge ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt, abgepresst und aus verdünntem Alkohol fractionirt krystallisirt.

Die Krystalle der ersten Fraction bildeten lange, sehr dünne Nadeln von lichtgelber Farbe; die der zweiten Fraction unterscheiden sich von denselben nur durch die mehr in Orange übergehende Färbung. Die Krystalle lösen sich in Sodalösung. Beide Fractionen schmolzen bei raschem Erhitzen bei 170° C.

Zur Analyse wurde die zweite Fraction benützt.

0·1599 *g* dieser Substanz gaben 22·5 cm^3 Stickstoff bei 18·1° C und 741 *mm* Druck.

	Berechnet für $CH_3C(COOH)=N-NHC_6H_5$	Gefunden
N	15·73%	15·87%

Der untersuchte Körper war demnach Brenztraubensäurephenyldrazon, und bei der Reaction zwischen Malon- und Brenztraubensäure war daher keine Citraconsäure gebildet worden.

Als die von den Krystallen der Itaconsäure befreite Mutterlauge selbst nach Monaten keine krystallinische Ausscheidung mehr ergab, wurde sie in Wasser gelöst und mit Calciumcarbonat in der Kochhitze abgesättigt. Die Lösung der Kalksalze wurde concentrirt, bis sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine (amorphe) Haut abschied, und nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol partiell gefällt.

---

[1] War Citraconsäure zugegen, so musste dieselbe in das Phenylhydrazid übergehen, und dieses konnte eventuell durch Krystallisation oder durch Behandeln mit Sodalösung von dem ebenfalls vorhandenen Brenztraubensäurephenylhydrazon getrennt werden.

Die zweite und dritte Fraction, welche, mikroskopisch untersucht, vollständig amorph erschienen, wurden vorläufig nicht untersucht.

Die erste Fraction, ein sandiges Pulver, erwies sich unter dem Mikroskope undeutlich krystallinisch und gemengt mit wenig einer amorphen, gelblichbraun gefärbten Substanz. Sie wurde nochmals in Wasser gelöst und mit einer nicht ganz zureichenden Menge Alkohols gefällt.

Das so gewonnene Kalksalz, ein schwach gelblich gefärbtes Pulver, war in kaltem Wasser sehr leicht löslich und gab beim Aufkochen eine geringe Ausscheidung, die beim Erkalten wieder verschwand.

Zur Analyse wurde das lufttrockene Salz auf 120° C. bis zur Gewichtsconstanz erhitzt, wobei 1·6200 *g* desselben einen Gewichtsverlust von 0·2205 *g* erlitten.

0·3554 *g* getrockneter Substanz gaben 0·2621 *g* Calciumsulfat.
0·5147 *g* derselben Substanz verbrannt gaben 0·2552 *g* CO_2 und 0·0651 *g* Wasser.

Die getrocknete Substanz besitzt demnach die Zusammensetzung $C_5H_6CaO_5$ und die lufttrockene $2C_5H_6CaO_6+3H_2O$.

	Berechnet für $C_5H_6CaO_5$	Gefunden
C_5	32·25%	31·99%
H_6	3·23	3·37
Ca	21·50	21·69

	Berechnet für $2C_5H_6CaO_5+3H_2O$	Gefunden
H_2O.....	13·30%	13·61%

Die Zusammensetzung der Substanz würde demnach der des citramalsauren Calciums entsprechen, seine sonstigen Eigenschaften stimmen aber nicht mit den für dasselbe angegebenen überein.

Ebensowenig findet eine Übereinstimmung mit Zusammensetzung und Eigenschaften der Kalksalze anderer hier eventuell

in Betracht kommender isomerer Säuren statt, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

Calciumsalz der

α-Oxyglutarsäure enthält $^1/_2$ Moleküle Krystallwasser, flockiger Niederschlag, in Alkohol unlöslich.	Itamalsäure enthält 1 und 3 Moleküle Krystallwasser; in kochendem Wasser nahezu unlöslich.
Citramalsäure (α-Methylapfelsäure) enthält 2 Moleküle Krystallwasser; flockiger Niederschlag; beim Kochen verdünnter Lösungen scheiden sich schwer lösliche Schuppen aus, die $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser enthalten.	β-Methyläpfelsäure enthält 2 Moleküle Krystallwasser; amorph, unlöslich in Alkohol.

Da demnach das untersuchte Calciumsalz zur Identificirung einer der obgenannten Säuren nicht brauchbar war, so wurde diese mit Hilfe eines Zinksalzes zu erreichen gesucht.

Zu diesem Zwecke wurde das nicht getrocknete Kalksalz mit verdünnter Salzsäure zerlegt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestillirt und der Rückstand mit Zinkcarbonat neutralisirt. Die nach viertelstündigem Kochen erhaltene Lösung wurde filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein zäher, gelb gefärbter Syrup, der beim Verreiben mit Alkohol ein sandiges Pulver hinterliess, das abgesaugt und mit Alkohol sehr gut ausgewaschen wurde. Da es an der Luft wieder klebrig wurde, so musste es noch feucht über Schwefelsäure gebracht werden. Nach 12 Stunden wurde es auf 120° C. bis zur Gewichtsconstanz erhitzt.

Das so erhaltene Zinksalz stellte ein gelblichweisses Pulver dar, das nach dem Erhitzen luftbeständig war. In kaltem Wasser ist es sehr leicht löslich; beim Kochen der Lösung tritt keine Fällung ein.

0·8498 *g* exsiccatortrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 120° C. 0·0984 *g* an Gewicht.

0·3084 *g* getrocknetes Salz gaben 0·1203 *g* Zinkoxyd.

0·3607 *g* getrocknetes Salz gaben 0·3717 *g* CO_2 und 0·0945 *g* Wasser.

	Berechnet für $C_5H_6ZnO_5$	Gefunden
C	28·38%	28·11%
H	2·83	2·91
Zn	30·98	31·33

Nimmt man an, dass das Salz beim Trocknen über Schwefelsäure kein Krystallwasser verloren hat, so würde die Formel des exsiccatortrockenen Salzes $2C_5H_6ZnO_6+3H_2O$ sein, für welche sich ein Wasserverlust von 11·58% berechnet, während ein solcher von 11·33% gefunden wurde.

Die aus den Salzen durch Zersetzen mit Salzsäure und Extraction mit Äther erhaltene Säure war Anfangs ölförmig, erstarrte aber nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume.

Brachte man die fast ganz fest gewordenen Massen an die Luft, so zerfloss ein Theil derselben, ein anderer konnte im festen Zustande isolirt werden. Dieser begann bei 118—120° zu schmelzen und war erst bei 134° C. ganz geschmolzen. Der Schmelzpunkt der wieder erstarrten Substanz wurde zwischen 116 und 118° C. gefunden. Es lag also ein Gemisch vor. Da nicht mehr als etwa 0·3 *g* der Substanz zur Verfügung stand, ein Zweifel über ihre Zusammensetzung durch die Resultate der Analysen des Kalk- und Zinksalzes ausgeschlossen war und eine Analyse derselben einen weiteren Aufschluss nicht gegeben hätte, so wurde versucht, durch die Destillation Anhaltspunkte für die Identificirung der Säuren zu gewinnen.

Dieselbe wurde in einem kleinen Apparate — ähnlich dem Seite 472 beschriebenen — vorgenommen. Als die Temperatur im Ölbade 130° überschritten hatte, begann eine lebhafte Kohlensäureentwicklung, und in der Vorlage condensirte sich eine leicht bewegliche Flüssigkeit. Bei etwa 210° C. gingen Tropfen eines dicken Öles über; der Rückstand war minimal.

Das Destillat wurde in kochendem Wasser gelöst, filtrirt und mit einigen Tropfen Anilin im Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schieden sich die charakteristischen Krystalle des Citraconanils ab, die auch durch den Schmelzpunkt, der bei 97° C. gefunden wurde, identificirt werden konnten.

Im Destillate des Säuregemisches $C_5H_8O_5$ konnte demnach Citraconsäure und Kohlendioxyd sicher nachgewiesen werden; die Prüfung auf andere Zersetzungsproducte war wegen der geringen Menge des Untersuchungsobjectes nicht möglich.

Aus welcher Verbindung die Kohlensäure abgeschieden wurde, lässt sich daher nicht entscheiden.

Dagegen dürfte die Citraconsäure[1] der in dem Säuregemisch enthaltenen Citramalsäure entstammen, deren Bildung aus Brenztraubensäure und Malonsäure möglich ist und im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen könnte:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} + CH_2 \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COH—CH_2COOH \\ | \\ COOH \end{array} + CO_2.$$

Die vorangehend beschriebenen Versuche haben gezeigt, dass bei der Einwirkung von Brenztrauben- auf Malonsäure zweifellos Itaconsäure entsteht, und dass höchst wahrscheinlich auch Citramalsäure neben einer anderen Säure von gleicher Zusammensetzung gebildet wird. Die Entstehung von Citraconsäure dagegen konnte nicht nachgewiesen werden.

Versucht man sich die Bildung der Itaconsäure zu erklären, so könnte man in erster Linie annehmen, dass sie einem secundären Processe — der Wasserabspaltung aus Citramalsäure oder der Umwandlung aus Citraconsäure — ihre Entstehung verdankt. Das Auftreten von Citraconsäure konnte nun überhaupt nicht nachgewiesen werden, aber auch wenn sie entstanden wäre, so hätte sie unter den bei den Versuchen eingehaltenen Bedingungen, wie das Experiment gelehrt hat, keine Umwandlung in die Itaconsäure erfahren.

Die Citramalsäure ist eine verhältnissmässig beständige Verbindung, welche erst bei 200° Wasser abspaltet und hierbei Citraconsäureanhydrid liefert;[2] es ist daher ganz unwahrschein-

---

[1] Die Menge des itaconsauren Kalkes, welche noch in den Kalksalzen $C_5H_6CaO_5$ enthalten ist, kann nur geringfügig sein.

[2] Michael, Journal für prakt. Chemie, (2), 46, 287.

lich, dass sie beim Erwärmen mit Eisessig auf 100° in die Itaconsäure umgewandelt werden sollte.

Da ihr die Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(OH)—CH_2COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

zukommt, so müsste das zur Wasserbildung nöthige Wasserstoffatom der Methylgruppe entstammen.

Da die Identität der Constitution von Itacon- und Citraconsäure, wie aus den Arbeiten Fittig's und seiner Schüler hervorgeht,[1] derzeit völlig ausgeschlossen erscheint, so bleibt, um die Bildung der Itaconsäure aus Malon- und Brenztraubensäure erklären zu können, nur die Annahme übrig, dass letztere noch in einer zweiten — der Enolform — reagiren, beziehungsweise vorhanden sein kann.

Die Bildung der Brenztraubensäure aus Weinsäure erklärt sich so, dass diese unter Abspaltung von Kohlendioxyd Glycerinsäure bildet, welche unter Austritt von Wasser in die α-Oxyacrylsäure übergeht. Durch deren Umlagerung entsteht die Brenztraubensäure. Die Möglichkeit der Bildung der Enolform ist also hier gegeben, und es wird von den Umständen abhängen (Temperatur bei der Bildung und bei der Rectification etc.), wie viel von derselben erhalten bleibt.

Gegen die Enolform der Brenztraubensäure hat sich R. Schiff[2] ausgesprochen, und zwar deshalb, weil weder die Säure, noch ihr Additionsproduct mit Benzolanilin in Benzallösung durch ätherische Ferrichloridlösung geröthet werden und weil bei der Bereitung derselben kein Natriumalkoholat verwendet wird. Auch Brühl[3] nimmt auf Grund optischer Versuche die Ketoform der fraglichen Säure an. Es wird aber in derselben Versuchsreihe auch dem Acetessigester die Ketoform zugeschrieben, die nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse gerade die unbeständigere zu sein scheint.

---

[1] Fittig, Annalen der Chemie, 304, 128.

[2] R. Schiff, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *31*, 603.

[3] Brühl, Journal für prakt. Chemie, *50*, 140.

Da vorausgesetzt werden konnte, dass in der Brenztraubensäure nur wenig α-Oxyacrylsäure enthalten sein werde, so wurde die Ferrichloridprobe in folgender Weise angestellt. Frisch bereitetes, mit Kohlendioxyd von anhaftendem Chlor befreites Ferrichlorid wurde in absolutem Äther gelöst und von dem ausgeschiedenen fleischfarbigen Niederschlage rasch abfiltrirt.

Ein Theil dieser Lösung wurde mit dem mehrfachen Volum Äther verdünnt und gleiche Mengen in drei gleichweiten Eprouvetten vertheilt. Zu einem Theile der Ferrichloridlösung wurden 10 Tropfen Brenztraubensäure, zum zweiten 10 Tropfen des Esters hinzugefügt, während der dritte zum Vergleiche benützt wurde. Zur Beobachtung der Färbung in Benzollösung wurde ätherische Ferrichloridlösung mit dem mehrfachen Volumen Benzol versetzt und im Übrigen wie oben vorgegangen. Blickt man nun nach der Längsaxe der Probirgläser durch die etwa 5 *cm* hohe Flüssigkeitsschichte gegen eine weisse Unterlage, so lassen sich die verschiedenen Farben deutlich von einander unterscheiden.

Ätherlösung des Ferrichlorids.

Ohne Zusatz	Mit Säure	Mit Ester
Lichtgelb mit grünem Stich.	Deutlich roth; nach einer halben Stunde verstärkt.	Deutlich roth, etwas schwächer als mit der Säure; nach einer halben Stunde ein Niederschlag ausgeschieden, Flüssigkeit stark roth.

Ätherische Ferrichloridlösung in Benzol.

Ohne Zusatz	Mit Säure	Mit Ester
Lichtgelb.	Schwache Rothfärbung; nach 12 Stunden war die Benzollösung farblos, und am Boden fand sich ein rothbrauner Tropfen.	Trübung, keine Rothfärbung.

Die schwächere Färbung erklärt sich aus der geringen Löslichkeit der Säure in Benzol.

Ein Controlversuch mit Acetessigester (unbekannter Provenienz) ergab eine viel intensivere, mehr kirschrothe Färbung. Die Schiff'sche Base $C_{16}N_{13}NO_2$, das Condensationsproduct der Brenztraubensäure mit Benzylidenanilin, gab, in Benzollösung in gleicher Weise geprüft, ebenfalls eine deutliche Rothfärbung.

Lässt man die Ferrichloridprobe, als Reaction für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Verkettung

$$\leftarrow CO—C(OH) = C \rightarrow$$

gelten, so ergibt sich aus den obigen Versuchen, dass in der zu dieser Untersuchung benützten Brenztraubensäure α-Oxyacrylsäure vorhanden war, d. h. dass sie ein Gemisch von Keto- und Enolform war, welche aber von der letzteren nur geringere Mengen enthalten haben dürfte.

Der Gegenwart von α-Oxyacrylsäure in der Brenztraubensäure dürfte nun die Itaconsäure ihre Entstehung verdanken, und man kann sich die Bildung dieser Säure im Sinne des folgenden Formelbildes vor sich gehend denken:

$$\begin{array}{lll} CH_2 & |COO|H & CH_2 \\ \| & | & \| \\ C|OH & +H|CH & = CH—CH_2COOH + H_2O + CO_2. \\ | & | & | \\ COOH & COOH & COOH \end{array}$$

Über die Einwirkung von Benzylidenanilin auf Brenztraubensäure und ihren Äthylester

von

Karl Garzarolli-Thurnlackh.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1899.)

In einer Reihe interessanter Untersuchungen ist von Schiff[1] gezeigt worden, dass die Gruppen

$$\leftarrow CO—CH_2—CO \rightarrow \quad \text{und} \quad \leftarrow CH_2—CO—CO \rightarrow$$

und ihre tautomeren Endolformen

$$\leftarrow CO—CH=C(OH) \rightarrow \quad \text{und} \quad \leftarrow CH=COH—CO \rightarrow$$

die sie enthaltenden Verbindungen befähigen, Benzalanilin direct anzulagern.

Es entstehen hierbei entweder Additionsproducte — wie beim Acetessigester — oder unter Alkoholaustritt — wie beim Acetonoxalsäureester — Condensationsproducte, welche letztere von Schiff als Bihydrobiketopyrrole bezeichnet wurden.

Während nun in allen Fällen die Ester der Keton-, beziehungsweise ungesättigten α-Oxysäuren mit dem Benzolanilin zur Umsetzung kamen, wurde bei der Brenztraubensäure nicht der Ester, sondern die Säure selbst benützt. Da nach Schiff hierbei die Reaction nicht glatt verläuft, so schien es mir zweckmässig, den Brenztraubensäureäthylester zu dieser Umsetzung zu benützen, um so allenfalls die Bildung störender Verunreinigungen hintanzuhalten und ein reineres Product zu erzielen.

---

[1] Schiff und Bertini, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 30, 60. — Schiff und Gigli, ibid. 31, 1306.

Benzylidenanilin wurde in dem zehnfachen Gewichte Benzol gelöst und hierzu die moleculare Menge Brenztraubensäureester in 5% Benzollösung hinzugefügt. Schon die ersten Tropfen verursachten merkliche (Gold-) Gelbfärbung, die beim weiteren Zuträufeln in weinroth übergieng. Eine Erwärmung der Flüssigkeit wurde nicht wahrgenommen. Nach einstündigem Stehen begann sich die Flüssigkeit zu trüben, und kleine Tröpfchen schieden sich an der Wandung des Gefässes aus; des anderen Tages hatte sich eine bedeutende Menge von Krystallen abgeschieden.

Bei längerem Stehen oder wenn die Benzollösung mit dem vier- bis fünffachen Volum Alkohol versetzt wird, scheiden sich noch beträchtliche Mengen der Substanz aus.

Dieselben abgesaugt und am Filter mit Benzol bis zur Entfärbung gewaschen, wurden nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier aus kochendem 96%-Alkohol unkrystallisirt.

Die erhaltenen Krystalle bilden kleine, silberweisse, glänzende Nadeln, die bei 225° C. schmelzen, in Benzol und kaltem Alkohol wenig, in kochendem Alkohol ziemlich leicht und in Essigsäure leicht löslich sind. In der Kälte wird die Substanz weder durch Alkalien, noch durch Säuren angegriffen. Beim Kochen mit concentrirter Lauge tritt Anilingeruch auf.

0·1411 *g* Substanz gaben 0·4198 *g* CO_2 und 0·0744 *g* H_2O.
0·2746 *g* gaben 21·2 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 18·8° C. und 740·3 *mm*.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O$	Gefunden
C.....	80·98%	81·14%
H.....	5·52	5·86
N	8·59	8·67

Eine Substanz von dieser Zusammensetzung konnte nur im Sinne folgender Gleichung

$$2C_6H_5N = CH—C_6H_5 + C_3H_3(C_2H_5)O_3$$
$$= C_{22}H_{18}N_2O + C_7H_6O + C_2H_5OH$$

gebildet worden sein, und es musste daher neben ihr Benzaldehyd entstanden sein.

Das Filtrat von den vorhergehend erwähnten Krystallen wurde in luftverdünntem Raume bei etwa 30° abgedampft, der braunroth gefärbte Rückstand, welcher stark nach Benzaldehyd roch, mit kaltem Alkohol digerirt, vom krystallinischen Rückstand abfiltrirt und mit Phenylhydrazin versetzt. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade in gelinder Wärme eingedampft und die hinterbliebene Masse, welche viele Krystalle eingebettet enthielt, so lange mit kaltem Alkohol gewaschen, bis sie fast weiss erschien. Die dabei zurückgebliebenen Krystalle wurden scharf abgepresst und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Sie schmolzen bei 153° C. und gaben beim Zusammenreiben mit concentrirter Schwefelsäure einen intensiven Geruch nach Benzaldehyd.

Demnach lag hier Benzalphenylhydrazid vor, dessen Schmelzpunkt zu 151·5—152° C. angegeben wird, und es ist somit Benzaldehyd als eines der Reactionsproducte nachgewiesen.

Die Menge der bei 225° schmelzenden Substanz betrug bei Anwendung gleicher Moleküle der Reagentien rund 100% des angewendeten Säureesters oder circa 90% der theoretischen Ausbeute.

Die Reaction zwischen dem Brenztraubensäureester und dem Benzalanilin verlauft demnach in ganz anderer Weise, als nach den Angaben von Schiff bezüglich der Einwirkung der entsprechenden Säure erwartet werden konnte; es entstand vielmehr jene Verbindung, welche von Doebner[1] durch die Einwirkung von Anilin auf die ätherische Lösung eines Gemisches von Brenztraubensäure und Benzaldehyd erhalten worden ist.

Dieselbe Verbindung enstand auch, als ich Brenztraubensäure und Benzylidenanilin in ätherischer Lösung aufeinander einwirken liess. Die durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigte Substanz bildete lange seidenglänzende Nadeln, die bei 225° schmolzen. Ihr Verhalten gegen Säuren und Basen entsprach dem vorhin geschilderten.

---

[1] Doebner, Annalen der Chemie, 242, 290.

0·1600 *g* Substanz gaben 12 *cm*³ Stickstoff, bei 18·2° C. und 740·2 *mm* Druck gemessen.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O$	Gefunden
N	8·59%	8·45%

Um jedes Lösungsmittel auszuschliessen, wurde Benzylidenanilin mit sehr viel überschüssiger Brenztraubensäure verrieben, wobei sich dasselbe in der überschüssigen Säure auflöste.

Die honigartige Masse wurde mit Alkohol angerührt, wodurch der grösste Theil des rothgelben Farbstoffes sofort in Lösung ging, und nach dem Absaugen mit kaltem Alhohol so lange gewaschen, bis der Rückstand weiss erschien. Derselbe wurde über Schwefelsäure getrocknet und direct zur Analyse benützt. Der Schmelzpunkt der Substanz lag zwischen 223 bis 224° C.; 0·1429 *g* derselben lieferte 10·8 *cm*³ Stickstoff bei 19·5° C. und 747·5 *mm* Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O$	Gefunden
N	8·59%	8·54%

Die Ausbeute blieb bei der Anwendung der Säure hinter jener, welche mit dem Ester derselben erzielt wurde, in beiden Fällen zurück.

Es wurde nun der Schiff'sche Versuch wiederholt, und zu dem Zwecke wurden 5 *g* Säure und 10 *g* Benzylidenanilin mit je 120 *cm*³ Benzol zusammengebracht und die Lösung des letzteren mittelst eines Tropftrichters zum Säure-Benzolgemisch sehr langsam und unter fortwährendem Schütteln zufliessen gelassen.

Schon die ersten Tropfen verursachten Gelbfärbuug der Flüssigkeit; die Säure, welche in Benzol fast unlöslich ist, verschwindet beim Zutreten grösserer Mengen des Benzylidenanilins allmälig und es scheiden sich jetzt schwer bewegliche Öltropfen ab, die immer zäher werden und endlich selbst bei heftigem Schütteln an der Wandung des Gefässes haften bleiben. Die Mischung verblieb etwa 24 Stunden bei 7° und noch 24 Stunden bei 20° C. sich selbst überlassen.

Diese Zeit hatte übrigens zur vollständigen Umsetzung nicht hingereicht, denn etwa die Hälfte des Benzylidenanilins konnte später, allerdings nur in sehr unreinem Zustande, abgeschieden werden.

Die Menge des ursprünglich abgeschiedenen, harzartigen Körpers hatte sich beim Stehen nicht wesentlich vermehrt. Durch Abgiessen wurde derselbe von der Benzollösung getrennt und mit kaltem Alkohol digerirt. Das braune Harz ging in Lösung und kleine farblose Nädelchen blieben zurück.

Nach dem Umkrystallisiren schmolzen sie bei 225° und zeigten das Verhalten der Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$.

Die Benzollösung wurde bei 30—31° C. im luftverdünnten Raume destillirt. Der Rückstand war eine honiggelbe, ölige, mit Krystallen reichlich durchsetzte Masse, welche intensiv nach Benzaldehyd roch. Durch Behandeln mit Weingeist von 84% wurden Benzaldehyd und unverändertes Benzylidenanilin entfernt, und aus der hinterbliebenen krystallinischen Masse konnten durch fractionirtes Lösen mit Alkohol (96%) zwei von einander verschiedene Substanzen gewonnen werden, die schliesslich durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Die in Alkohol schwer lösliche Substanz, deren Schmelzpunkt bei 225° C. lag, hatte, wie aus der unten angegebenen Stickstoffbestimmung hervorgeht, die Zusammensetzung $C_{22}H_{18}N_2O$.

Substanz	Volum des Stickstoffes	Druck	Temperatur
0·1510 *g*	10·45 cm^3	743·6 *mm*	18·5° C.

	$C_{22}H_{18}N_2O$ verlangt	Gefunden
N.....	8·59%	8·46%

Die zweite, in Alkohol leichter lösliche Verbindung ist sehr leicht zersetzbar; schon beim Eindampfen ihrer Lösungen verwandelt sie sich theilweise in ein röthlichgelbes Harz, so dass es am zweckmässigsten ist, sie aus der alkoholischen Lösung durch Wasser auszufällen.

Auf diese Weise wurde sie in sehr feinen, silbergrauen, glänzenden Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 148° C. lag.

0·2268 *g* Substanz gaben 0·6406 *g* CO_2 und 0·1130 *g* Wasser.
0·1742 *g* Substanz gaben 9 *cm*³ Stickstoff, bei 18·3° C. und 753 *mm* Druck gemessen.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_2$	Gefunden
C.....	76·49%	77·03%
H.....	5·18	5·53
N.....	5·58	5·91

Wie aus der Analyse und Schmelzpunktbestimmung ersichtlich ist, war diese Verbindung das Bihydrobiphenylbiketopyrrol von Schiff. Es war nicht vollkommen rein, sondern enthielt noch eine geringe Menge der Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$ beigemengt.

Die Ausbeute an beiden Verbindungen war eine recht geringe, von der Schiff'schen Verbindung dürfte jedoch mehr als von der Döbner'schen entstanden sein. Es ist nicht ausgeschlossen, dass der Schiff'sche Körper ($C_{16}H_{13}NO_2$) nicht auch bei der vorerwähnten Reaction zwischen Brenztraubensäure und Benzylidenanilin in ätherischer Lösung gebildet worden ist, unter den damaligen Versuchsbedingungen gewiss jedoch in ganz geringer Menge.

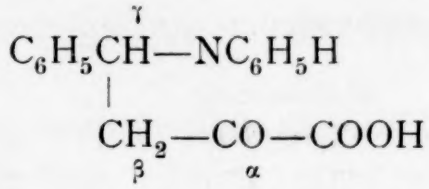
Aus den vorliegenden Versuchen ergibt sich demnach, dass bei der Einwirkung von Benzylidenanilin auf Brenztraubensäureester, beziehungsweise Brenztraubensäure in verschiedenen Lösungsmitteln in allen Fällen die Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$ entsteht und mit einer Ausnahme das (weitaus überwiegende) Hauptproduct bildet, und dass das Benzylidenanilin auf die Brenztraubensäure gerade so wirkt, wie ein Gemisch seiner Components.

Nach Schiff[1] verläuft die Bildung seiner Verbindung im Sinne folgender Gleichung:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_5CH{=}N{-}C_6H_5 \\ CH_3CO{-}COOH \end{matrix} = \begin{matrix} & & NC_6H_5 \\ & \diagup & \diagdown \\ C_6H_5CH & & CO \\ | & & | \\ CH_2 & - & CO \end{matrix} + H_2O,$$

[1] Siehe Schiff und Bertini, Berl. Ber., 30, 601.

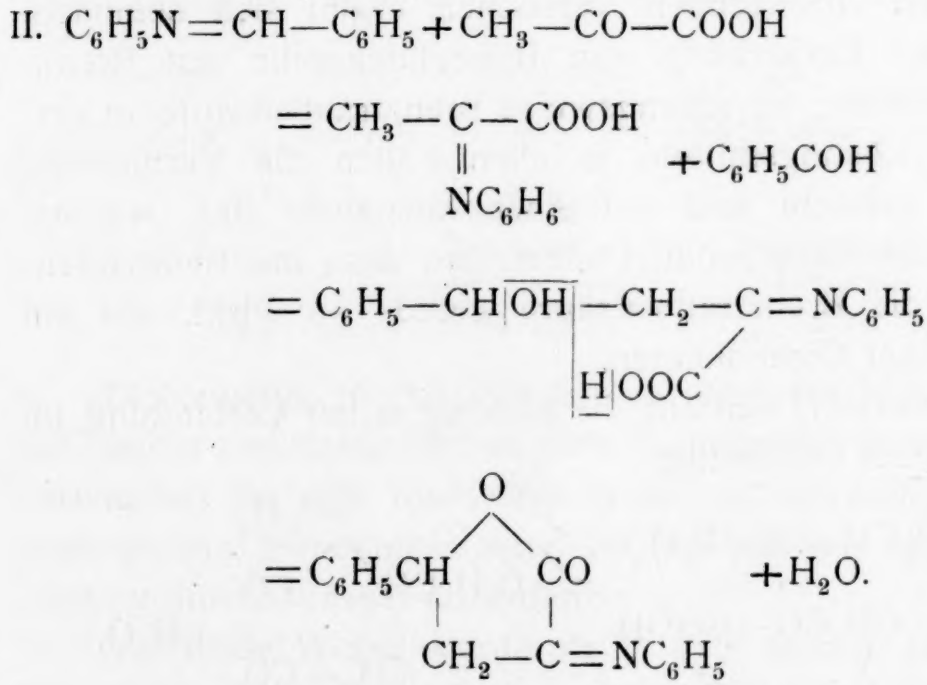
welche stillschweigend die Entstehung der Verbindung



voraussetzt.

Von der Brenztraubensäure ist bekannt,[1] dass sie die Phenylhydrazone der Aldehyde und der γ-Ketonsäuren unter Abscheidung der Aldehyde, beziehungsweise der Ketonsäuren und Bildung von Brenztraubensäurephenylhydrazon zu spalten vermag; in ähnlicher Weise dürfte sie sich auch Benzylidenanilin gegenüber verhalten.

Unter dieser Voraussetzung würde sich zuerst die Anilbrenztraubensäure bilden, die sich mit dem abgeschiedenen Benzaldehyd zur α-Anil-γ-Oxyphenylbuttersäure vereinigen würde. Diese Säure könnte einerseits ein Lacton bilden, das die Zusammensetzung des Schiff'schen Körpers hätte, anderseits sich mit dem Benzalanilin unter Abscheidung von Benzaldehyd zu einem Anilid verbinden, das unter Wasseraustritt den Döbner'schen Körper liefern würde, wie folgende Gleichungen andeuten:

II. 

[1] Emil Fischer, Annalen der Chemie, 253, 57.

III. $C_6H_5—CHOH—CH_2—\underset{\underset{HOCO}{|}}{C}=NC_6H_5 + C_6H_6N=CH—C_6H_5$

$$= C_6H_5COH + C_6H_5CH\begin{matrix} NC_6H_5 \\ | \\ CH_2—C=NC_6H_5 \end{matrix}\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!\begin{matrix} \\ \\ CO \end{matrix}$$

(Döbner'sche Substanz) 1-Phenyl-3-Anil-4-Keto-*N*-Phenylpyrrolidin.

Es ist aber auch die Möglichkeit im Auge zu behalten, dass das vorerwähnte Lacton mit dem Benzylidenanilin unter Abspaltung von Benzaldehyd die Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$ liefern könnte.

Da die von mir hergestellte Verbindung $C_{16}H_{13}NO_2$ in Benzollösung mit ätherischer Ferrichloridlösung eine schwache Rothfärbung gibt, so dürfte sie ein Gemisch einer Keto- und Enolverbindung sein und für die Ketoverbindung die von Schiff angenommene Formel zutreffen.

Da die Reaction zwischen Benzylidenanilin und Brenztraubensäure, wie obige Versuche erwiesen haben, stets zur Bildung des Döbner'schen Körpers führt, so ist es, insbesonders mit Rücksicht auf die von Döbner angegebene Darstellungsweise der Substanz, sehr wahrscheinlich, dass der Reactionsverlauf stets nach den oben angegebenen Gleichungen II und III stattfindet, unter bestimmten Umständen aber auch nach Gleichung I vor sich gehen kann und dann die Entstehung der Schiff'schen Verbindung zur Folge hat.

Über den Bindungswechsel bei den Homologen des Phloroglucins

von

R. Reisch.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1899.)

Durch die schönen Untersuchungen von Herzig und Zeisel[1] über die Einwirkung von Äthyljodid und Kali auf das Phloroglucin, welchen sich die Abhandlung Ulrich's[2] anschliesst, sowie durch die von Margulies[3] und Spitzer[4] ausgeführten Arbeiten über die Einwirkung von Methyljodid auf das Phloroglucin ist das Verhalten desselben bei dieser Reaction in umfassender Weise zur Anschauung gebracht worden. Da auch die wahren Äther von Will und Albrecht,[5] Will[6] und Pollak[7] dargestellt und der Alkylirung zugeführt worden sind, so war eine Reihe von Thatsachen gegeben, aus welcher sich gewisse Gesetzmässigkeiten entnehmen liessen.

Nachdem es mittlerweile Weidel[8] und Weidel und Wenzel[9] gelungen war, homologe Phloroglucine und deren Äther darzustellen, war es von Interesse, zu untersuchen, ob sich diese Verbindungen bei einer analogen Behandlung auch

---

1 Monatshefte für Chemie, *9*, 217, 882; *10*, 735; *14*, 376.
2 Monatshefte für Chemie, *13*, 245.
3 Monatshefte für Chemie, *9*, 1045; *10*, 459.
4 Monatshefte für Chemie, *11*, 104, 287.
5 Berl. Ber., XVII, 2107.
6 Berl. Ber., XXI, 603.
7 Monatshefte für Chemie, *18*, 745.
8 Monatshefte für Chemie, *19*, 223.
9 Monatshefte für Chemie, *19*, 236, 249.

in analoger Weise verhalten würden. Ich habe daher die Einwirkung von Methyljodid und Natriummethylat auf Mono-, Di- und Trimethylphloroglucin, die Monomethyläther dieser Verbindungen und den Dimethyläther des Monomethylphloroglucins vorgenommen. Bevor ich jedoch auf die Schilderung des experimentellen Verhaltens der einzelnen Verbindungen eingehe, will ich über die allgemeinen Ergebnisse meiner Untersuchungen mit Rücksicht auf die eben erwähnten Arbeiten über das Phloroglucin berichten.

Allgemeiner Theil.

Sowohl Herzig und Zeisel, als Margulies[1] und Spitzer haben bei der Einwirkung von Alkyljodiden ausschliesslich bisecundäre und gänzlich secundäre Verbindungen gewonnen; und zwar erhielten sie bisecundäres Tetra- und Pentaalkylphloroglucin, beziehungsweise wahre Äther dieser Verbindungen und das secundäre Hexaalkylphloroglucin. Diese Körper sind eingehend untersucht worden, und es hat sich ergeben, dass ihnen die Constitution von Keto- oder Ketophenolverbindungen zukommt. In denselben sind mindestens zwei Carbonylgruppen vorhanden und sämmtliche Wasserstoffatome der secundären Kohlenstoffatome durch Alkyle ersetzt.

Die von Weidel und Wenzel auf einem ganz anderen Wege dargestellten alkylirten Phloroglucine gehören einem anderen Typus an. Sie sind als wahre Homologe des Phloroglucins anzusehen; denn sie liefern wahre Äther, anderseits vermögen sie aber auch in tautomerer Form zu reagiren, indem sie, wie ich gefunden habe, Pseudoäther bilden.

Man konnte vielleicht erwarten, dass sich andere Ketoformen werden gewinnen lassen, wenn man von diesen Verbindungen ausgeht, welche schon Alkylreste an Kohlenstoff gebunden enthalten. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass ausschliesslich dieselben secundären und bisecundären Verbindungen gebildet werden, wie aus dem Phloroglucin selbst. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass ich auch bei

[1] Bezüglich des angeblichen Trimethylphloroglucins, das Margulies beschreibt, vergleiche die weiter unten folgende Besprechung des Tetramethylphloroglucins.

Anwendung verschiedener Mengenverhältnisse der Phloroglucine und der Alkylirungsmittel stets dieselben Körper erhielt, scheint es, dass nur solche Ketoformen alkylirter Phloroglucine durch Einwirkung von Alkyljodid in alkalischer Lösung sich bilden können, ja vielleicht überhaupt existenzfähig sind, welche mindestens zwei Carbonylgruppen enthalten, und in deren Methylengruppen sämmtliche Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt sind.

Ein Einfluss der schon vorhandenen Methylgruppen auf die Entstehung der Reactionsproducte hat sich allerdings geltend gemacht. So lieferte das symmetrische Trimethylphloroglucin ausschliesslich das gleichfalls symmetrisch constituirte Hexamethylphloroglucin, wiewohl ich bei den einzelnen Versuchen Natriummethylat und Jodmethyl in verschiedenen Mengenverhältnissen auf das Phloroglucin einwirken liess. Die an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen haftenden Methylgruppen des Dimethylphloroglucins bewirkten die Bildung von Tetramethylphloroglucin neben überwiegenden Mengen von Hexamethylphloroglucin, während das Monomethylphloroglucin, analog dem Phloroglucin selbst, alle drei Ketoformen neben einander lieferte.

In Betreff der Einwirkung von Alkyljodiden auf die Diäther des Phloroglucins haben die Arbeiten von Will und Albrecht ergeben, dass bei derselben nicht nur die bereits vorhandenen Alkoxylgruppen erhalten bleiben, sondern auch der neu eintretende Alkylrest ätherartig gebunden wird, indem wahre Trialkyläther gebildet werden. Bei der von J. Pollak vorgenommenen Äthylirung des Monoäthyläthers des Phloroglucins hat es sich indess gezeigt, dass wohl die Alkoxylgruppe bestehen bleibt, dass aber die bei der Alkylirung hinzukommenden Reste an den Kohlenstoff treten.

In ähnlicher Weise konnte ich bei den von mir untersuchten Monoäthern feststellen, dass die Methoxylgruppen nicht umgelagert wurden und eine Kohlenstoffbindung der neu eintretenden Alkyle stattfand, wobei sich die Monoäther des Tetra- und Pentamethylphloroglucins bildeten. Der Dimethylphloroglucinmonomethyläther weicht von diesem Verhalten insoferne ab, als er neben den erwähnten Äthern auch das bisecundäre

Tetramethylphloroglucin lieferte, eine Verbindung also, welche keine Methylgruppe mehr ätherartig gebunden enthält. In diesem Falle müssen wir annehmen, dass entweder eine Umlagerung der Gruppe $C(OCH_3) = C(CH_3)$ in $CO—C(CH_3)_2$ stattgefunden hat, oder dass ein Theil des Äthers zunächst durch die Einwirkung des Natriummethylates verseift worden ist und die weitere Reaction sich mit dem auf diese Weise gebildeten Dimethylphloroglucin abgespielt hat.

Aus den Reactionsproducten des Dimethyläthers des Monomethylphloroglucins konnte leider eine einheitliche Verbindung nicht isolirt werden. Doch geht aus den Analysen des Gemenges hervor, dass wenigstens in einem Theile des Dimethyläthers das hinzukommende Alkyl an den Sauerstoff tritt, ein Verhalten, welches dem der Diäther des Phloroglucins selbst entspricht.

Experimenteller Theil.

I. Trimethylphloroglucin.

Die methylalkoholische Lösung des Trimethylphloroglucins (1 Molekül) wurde mit Natriummethylat[1] (12 Moleküle) vermischt und hierauf die dem angewandten Natrium entsprechende Menge Jodmethyl (12 Moleküle) allmälig zugesetzt. Das Reactionsgemenge wurde so lange im Wasserbade gekocht, bis die Lösung neutral war. Hierauf wurde der Methylalkohol abdestillirt und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Nachdem die wässerige Lösung mit Kalilauge versetzt worden war, um die in Kali löslichen Verbindungen von den darin unlöslichen zu trennen, wurde sie mit Äther ausgeschüttelt. Die nach dem Abdestilliren des Äthers zurückbleibende Krystallmasse wurde der Destillation im Vacuum unterworfen, wobei fast Alles bei 130° C. (uncorr.) unter 22 *mm* Druck überging. Das schnell erstarrende Destillat wurde schliesslich aus Petroläther umkrystallisirt. Aus der Lösung schieden sich beim langsamen Abdunsten grosse, gut ausgebildete, farblose Nadeln ab, die Herr Hofrath v. Lang so liebenswürdig war, einer

[1] Das Natriummathylat wurde jedesmal durch Auflösen von Natrium in absolutem Methylalkohol frisch bereitet und in Lösung verwendet.

krystallographischen Untersuchung zu unterziehen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Die Krystalle gehören in das monoklinische System und haben die Elemente:

$$a : b : c = 0{\cdot}8862 : 1 : 0{\cdot}4063$$
$$ac = 96° 27'.$$

Sie sind Combinationen der Flächen 100, 010, 110, 120, 101. Hiebei sind die Fläche 010 und die *Z*-Axe parallele Dimension.«

Die Verbrennung zeigte, dass diese Verbindung als Hexamethylphloroglucin [$C_6(CH_3)_6O_3$] anzusehen ist.

0·2314 *g* Substanz ergaben 0·5816 *g* Kohlensäure und 0·1750 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	68·55	68 57
H	8·40	8·57

Dass die Substanz secundäres Hexamethylphloroglucin ist, ging daraus hervor, dass eine Methoxylbestimmung ein negatives Resultat hatte. Auch in ihrem übrigen Verhalten zeigte dieselbe vollständige Identität mit dem von Margulies und Spitzer beschriebenen Hexamethylphloroglucin.

Neben diesem Körper entstanden nur so geringe Mengen einer in Kali löslichen Verbindung, dass eine Untersuchung derselben nicht ausgeführt werden konnte. Um eine bessere Ausbeute zu erhalten, habe ich einen Versuch gemacht, bei welchem ich nur je drei Moleküle Natriummethylat und Jodmethyl auf ein Molekül Trimethylphloroglucin wirken liess. Aber auch in diesem Falle erhielt ich nahezu als ausschliessliches Reactionsproduct Hexamethylphloroglucin. Diese quantitative Bildungsweise des Hexamethylphloroglucins aus dem Trimethylphloroglucin dürfte daher für eine Darstellung desselben die beste Methode sein.

II. Dimethylphloroglucin.

Das Dimethylphloroglucin (1 Molekül) wurde in gleicher Weise, wie oben für das Trimethylphloroglucin angegeben, mit

Natriummethylat (6 Moleküle) und Methyljodid (6 Moleküle) behandelt. Beim Ausäthern der alkalischen Lösung erhielt ich wieder Hexamethylphloroglucin, welches nur durch Spuren von dem Äther des Tetramethylphloroglucins verunreinigt war; und zwar betrug die Menge des ersteren ungefähr die Hälfte des Ausgangsmateriales. Die übrigen Reactionsproducte waren in der alkalischen Lösung geblieben. Zur Gewinnung derselben wurde die Flüssigkeit angesäuert und sodann mit Äther extrahirt. Der ätherische Auszug wurde durch Schütteln mit schwefliger Säure vom Jode befreit. Nach dem Abdestilliren hinterblieb eine syrupöse Masse, welche nach einiger Zeit zu einem Krystallmagma erstarrte. Dasselbe wurde mit kaltem Benzol behandelt, um die dicklichen Laugen zu entfernen. Die abgesaugten Krystalle habe ich aus Xylol so lange umkrystallisirt, bis keine ölige Ausscheidung mehr eintrat. Schliesslich wurde die Verbindung in zarten Krystallnadeln erhalten, welche den Schmelzpunkt 187—188° C. (uncorr.) besassen. Durch die Verbrennung erweist sich dieselbe als

Tetramethylphloroglucin.

0·2086 *g* Substanz ergaben 0·5089 *g* Kohlensäure und 0·1448 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_4(OH)O_2$
C	66·53	65·93
H	7·71	7·69

Eine Methoxylbestimmung zeigte, dass eine ätherartig gebundene Methylgruppe nicht vorhanden ist.

Die Verbindung ist offenbar identisch mit jener, welche Spitzer bei der Methylirung des Phloroglucins erhalten hat, und deren Constitution er auf Grund der Spaltung, die dieselbe mit Salzsäure erleidet, in unwiderleglicher Weise festgestellt hat. Obzwar Spitzer für sein Tetramethylphloroglucin einen Schmelzpunkt nicht angegeben hat, so geht doch aus seiner Arbeit die Identität mit meiner Substanz einerseits hervor; anderseits dürfte sie identisch sein mit jener Verbindung, welche Margulies als Trimethylphloroglucin bezeichnet hat.

Der letztere Umstand wird von Spitzer[1] ausdrücklich hervorgehoben. Eine endgiltige Entscheidung darüber, ob das von Margulies gewonnene Product als Tri- oder Tetramethylphloroglucin aufzufassen ist, konnte bei dem Umstande, dass der Schmelzpunkt des Trimethylphloroglucins 184° C. (Weidel und Wenzel,[2] R. Boehm[3]) und der des Tetramethylphloroglucins 187—188° C. sehr nahe liegen, die Löslichkeitsverhältnisse beider Körper in Benzol keine auffallende Differenzen zeigen, überdies weder von Margulies, noch von Spitzer weitere Eigenschaften angegeben werden, nicht getroffen werden.

Um diese Klarstellung in Zukunft zu ermöglichen, will ich die Eigenschaften des Tetramethylphloroglucins genauer präcisiren. Dasselbe krystallisirt aus einer siedenden Benzollösung in prächtig glänzenden Krystallnadeln. Es ist in absolutem Methylalkohol sehr leicht, in verdünntem etwas schwieriger löslich und krystallisirt daraus in flachen durchsichtigen Blättchen. Das Tetramethylphloroglucin unterscheidet sich von dem aus Triamidomesitylen synthetisch dargestellten Trimethylphloroglucin durch die Eisenreaction. Während ersteres in heissem Wasser sehr schwer löslich ist und in wässeriger Lösung eine schwach rothviolette Reaction mit Eisenchlorid liefert, bei weiterem Zusatz des Chlorides die Abscheidung eines Niederschlages jedoch nicht stattfindet, ist das Trimethylphloroglucin in heissem Wasser leicht löslich, und gibt die wässerige Lösung beim Versetzen mit Eisenchlorid eine rothviolette, bald verblassende Farbenreaction, die bei weiterem Zusatz braunviolett wird, und schliesslich durch überschüssiges Eisenchlorid eine reichliche grauviolette Fällung. Während endlich die wässerige Lösung des Trimethylphloroglucins bei Gegenwart von Ammoniak schon in der Kälte Silbernitrat reducirt, findet bei dem Tetramethylphloroglucin, welches in verdünntem Ammoniak, von dem es ziemlich leicht aufgenommen wird, gelöst ist, bei Zugabe von Silbernitrat selbst beim Erwärmen keine Reduction statt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *11*, 105.

[2] Monatshefte für Chemie, *19*, 258.

[3] Ann. Ch. Ph., *302*, 181.

III. Methylphloroglucin.

Das auf gleiche Weise, wie die schon beschriebenen Homologen, behandelte Monomethylphloroglucin ergab ein Reactionsproduct, aus dessen Lösung nach dem Versetzen mit Alkali wieder Hexamethylphloroglucin in solcher Menge gewonnen werden konnte, dass dasselbe als Hauptproduct anzusehen ist. Doch entstanden auch hier beträchtliche Mengen von kalilöslichen Substanzen, welche durch Ausschütteln mit Äther aus der nach Entfernung des Hexamethylphloroglucins angesäuerten Lösung erhalten wurden. Durch Destillation im Vacuum erfuhren sie eine theilweise Reinigung. Hierauf wurde das Destillat in Benzol gelöst und die Lösung mit etwas Petroläther versetzt. Es schied sich ein Körper von dem Schmelzpunkte (187—188° C.) des schon erwähnten Tetramethylphloroglucins ab. Bei der Verbrennung erhielt ich Zahlen, die mit den für diese Verbindung berechneten übereinstimmen.

I. 0·2142 *g* Substanz ergaben 0·5138 *g* Kohlensäure und 0·1433 *g* Wasser.
II. 0·2074 *g* Substanz lieferten 0·5017 *g* Kohlensäure und 0·1376 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	65·42	65·97	65·93
H	7·44	7·37	7·69

Eine durch Jodwasserstoffsäure abspaltbare Methylgruppe konnte nicht nachgewiesen werden.

Aus den sehr concentrirten Mutterlaugen des Tetramethylphloroglucins krystallisirte ein Körper aus, der wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nicht in grösseren Mengen analysenrein erhalten werden konnte, in Folge seines Schmelzpunktes (116° C.), seiner Löslichkeitsverhältnisse und seiner Unbeständigkeit an der Luft aber wohl mit dem von Spitzer als Pentamethylphloroglucin bezeichneten, bei 114° C. schmelzenden Körper identisch sein dürfte.

IV. Trimethylphloroglucinmonomethyläther.

Der Monomethyläther des Trimethylphloroglucins (1 Molekül) wurde, ganz ähnlich dem beim Trimethylphloroglucin

beschriebenen Verfahren, mit Natriummethylat (2 Moleküle) und Jodmethyl (2 Moleküle) behandelt, in der Erwartung, dass es gelingen werde, zum wahren Trimethyläther des Trimethylphloroglucins zu gelangen.

Indessen war das Reactionsproduct, welches in Kali unlöslich war und sich ölig abschied, nicht der erwartete Trimethyläther; statt dessen wurde in vorzüglicher Ausbeute ein, wie ich gleich anführen will, als Pentamethylphloroglucinmonomethyläther zu bezeichnender Körper gewonnen. Derselbe wird durch Ausschütteln mit Äther erhalten und kann durch wiederholte Destillation vollständig gereinigt werden. Diese Verbindung, welche in der Literatur bisher nicht beschrieben ist, stellt eine dickliche Flüssigkeit dar, die eine schwach gelbliche Farbe und einen an Petersilie erinnernden Geruch besitzt. Sie siedet unter dem Drucke von 19 *mm* bei 139° C. (uncorr.). Beim Abkühlen wird der Äther zähflüssig, ohne jedoch zu erstarren. Aus den bei der Verbrennung gewonnenen Zahlen liess sich die Formel des Pentamethylphloroglucinmonomethyläthers $[C_6(CH_3)_5(OCH_3)O_2]$ berechnen.

0·1607 *g* Substanz lieferten 0·4030 *g* Kohlensäure und 0·1276 *g* Wasser.

In 100 Theilen.

	Gefunden	Berechnet
C	68·39	68·57
H	8·82	8·57

Dass diese Substanz als der Monomethyläther des Pentamethylphloroglucins zu bezeichnen ist, geht aus der nach der Zeisel'schen Methode vorgenommenen Methoxylbestimmung hervor.

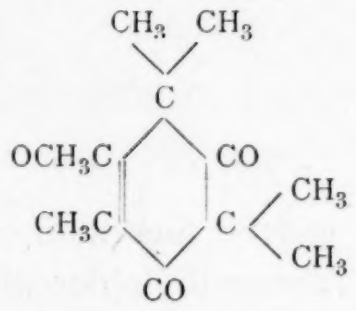
I. 0·2299 *g* Substanz lieferten 0·3007 *g* Jodsilber.
II. 0·4663 *g* Substanz lieferten 0·5960 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
OCH_3	17·33	16·93	14·76

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der gegebenen Auffassung lieferte die Aufarbeitung der mit Jodwasserstoffsäure

entmethoxylirten Substanz. Dieselbe liess sich mit Äther extrahiren, und es konnte nach Entfernung des Jodes mit schwefliger Säure (darauffolgendem Waschen mit Natriumbicarbonat) ein Product erhalten werden, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol den Schmelzpunkt des Pentamethylphloroglucins (114° C.) zeigte. Durch die Bildung dieser Verbindung aus meiner Substanz ist der Beweis erbracht, dass derselben die folgende Constitutionsformel zuzuschreiben ist:



Der Mehrgehalt an Methoxyl, den mein Äther ergeben hat, dürfte dadurch hervorgerufen worden sein, dass sich neben dem Pentamethylphloroglucinmonomethyläther noch geringe Spuren eines methoxylreicheren Äthers (Trimethylphloroglucintrimethyläther) gebildet haben.

V. Dimethylphloroglucinmonomethyläther.

Der Äther (1 Molekül) wurde in gewöhnlicher Weise mit Natriummethylat (6 Moleküle) und Jodmethyl (6 Moleküle) behandelt. Nach beendeter Einwirkung habe ich den Überschuss des Methylalkohols und des Methyljodides abdestillirt. Der hinterbliebene, theilweise krystallinische Rückstand wurde in verdünnter Kalilauge gelöst und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Dadurch konnten die in Kali unlöslichen Producte *(A)* von den darin löslichen *(B)* getrennt werden.

Untersuchung von *A*.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren eine ölige Masse, welche nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Kuchen erstarrte. Durch Absaugen und Abpressen konnten die Krystalle *(a)* von der öligen Mutterlauge *(b)* fast

vollständig getrennt werden. Die Reinigung der mit *a* bezeichneten Masse gelingt ausserordentlich leicht durch Umkrystallisiren aus Petroläther. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Substanz in grossen, durchsichtigen, farblosen, lebhaft glänzenden Krystalltafeln ab, die Herr Hofrath v. Lang krystallographisch untersucht hat. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Die triklinen Krystalle sind Combinationen der Formen 001, 100, 110, 310, 010, 101, wobei die Flächen der Zone (100, 010) und in derselben die Fläche (100) vorherrschen.

Elemente:

$$a : b : c = 1 : 0 \cdot 9644 : 0 \cdot 7039$$

$$\xi = 92° 1', \ \eta = 79° 6', \ \zeta = 98° 6'.«$$

Die Verbindung, welche hier zum ersten Male dargestellt worden ist, ist als Tetramethylphloroglucinmonomethyläther zu bezeichnen. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Essigäther und Benzol, wird etwas schwieriger von kaltem Petroläther aufgenommen und ist in Wasser nahezu unlöslich. Sie ist im Vacuum unter dem Drucke von 16 *mm* bei 143° C. (uncorr.) unzersetzt flüchtig und schmilzt bei 63° C. (uncorr.).

Die Analyse gab Werthe, welche zur Formel

$$C_6H(CH_3)_4(OCH_3)O_2$$

führten.

0·2475 *g* Substanz lieferten 0·6091 *g* Kohlensäure und 0·1848 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	67·12	67·35
H	8·29	8·16

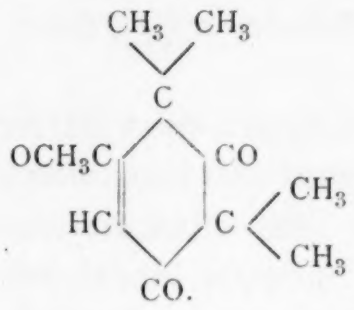
Dass die Substanz als Monomethyläther des Tetramethylphloroglucins zu bezeichnen ist, wird zunächst durch die Resultate, welche ich bei der Methoxylbestimmung erhalten habe, bewiesen.

0·3350 *g* Substanz ergaben 0·4097 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH_3.....	16·20	15·81

Weiters konnte ich durch Ausschütteln der mit Jodwasserstoffsäure erhaltenen Reactionsmasse mit Äther eine Substanz isoliren, die nach der entsprechenden Reinigung (Behandlung mit schwefliger Säure, Waschen mit Natriumbicarbonat) und dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt 187 bis 188° C. zeigte und sich demnach als Tetramethylphloroglucin erwies. Diesen Thatsachen zu Folge ist der Verbindung folgende Constitution zuzuschreiben:



Das mit *b* bezeichnete Öl wurde im Vacuum wiederholt destillirt. Es gelang schliesslich, eine unter 22 *mm* Druck bei 143—144° C. übergehende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit zu erhalten. Dieselbe dürfte, wie aus der Analyse und aus der Untersuchung des entmethoxylirten Productes hervorgeht, Pentamethylphloroglucinmonomethyläther sein, der mit etwas Tetramethylphloroglucinmonomethyläther verunreinigt ist. Die Analyse ergab:

0·2033 *g* Substanz lieferten 0·5081 *g* Kohlensäure und 0·1596 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_5(OCH_3)O_2$	Berechnet für $C_6H(CH_3)_4(OCH_3)O_2$
C	68·16	68·57	67·35
H	8·72	8·57	8·16

Die Methoxylbestimmungen lieferten Werthe, welche erheblich von jenen abweichen, welche sich für den Tetra- und Pentamethylphloroglucinmonomethyläther berechnen lassen. Sie zeigten folgendes Resultat:

I. 0·4145 *g* Substanz ergaben 0·4082 *g* Jodsilber.
II. 0·5908 *g* Substanz ergaben 0·5858 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_6(CH_3)_5(OCH_3)O_2$	$C_6H(CH_3)_4(OCH_3)O_2$
OCH_3.....	13·04	13·11	14·76	15·81

Der Grund hiefür dürfte darin liegen, dass wahrscheinlich während der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure sich ein Theil des Pentamethylphloroglucinmonomethyläthers in das secundäre Hexamethylphloroglucin umlagert, welches keine durch Jodwasserstoffsäure abspaltbare Methylgruppe mehr enthält.

Thatsächlich konnte ich bei Aufarbeitung der entmethoxylirten Producte nur Tetra- und Hexamethylphloroglucin isoliren, welche beide durch ihre charakteristischen Schmelzpunkte identificirt wurden, niemals aber Pentamethylphloroglucin, während ich aus dem durch Einwirkung von Methyljodid auf Trimethylphloroglucinmonomethyläther gewonnenen Pentamethylphloroglucinmonomethyläther diese Verbindung erhalten hatte. Zum Unterschiede aber von dem dort durch Entmethoxylirung gewonnenen Producte, lag hier ein Gemenge vor, das ich durch wiederholtes Umkrystallisiren trennen musste. Pentamethylphloroglucin ist nun; wie sowohl Spitzer ausdrücklich hervorhebt, als auch ich gefunden habe, eine sehr zersetzliche Verbindung. Beachtet man ferner, dass mir in den bei der Methoxylbestimmung gewonnenen Rückständen verhältnissmässig geringe Mengen zu Gebote standen, so darf man wohl annehmen, dass das ursprünglich unter den entmethoxylirten Producten vorhandene Pentamethylphloroglucin sich während der langwierigen Trennungsoperation vollständig zersetzt hat.

VI. Monomethylphloroglucinmonomethyläther.

Dieser Äther lieferte dieselben Verbindungen wie der Dimethylphloroglucinmonomethyläther, nur mit dem Unterschiede, dass die Menge des in Kali löslichen Productes so gering war, dass eine Untersuchung desselben nicht vorgenommen werden konnte. Die Einwirkung und Aufarbeitung geschah ganz in derselben Weise, wie es für den oben genannten Äther beschrieben worden ist. Aus dem in Kali

unlöslichen Theil erhielt ich ein Öl, welches beim Stehen zu einem Krystallbrei erstarrte. Derselbe wurde in gleicher Weise, wie dies früher angegeben, gereinigt. Die erhaltenen Krystalle erwiesen sich als Tetramethylphloroglucinmonomethyläther, wie aus der folgenden Methoxylbestimmung hervorgeht:

0·2620 *g* Substanz lieferten 0·3282 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH_3	16·59	15·81

Der Schmelzpunkt der entmethoxylirten Substanz, welche ich aus den Rückständen von der Methoxylbestimmung abgeschieden habe, liegt bei 187—188° C., wodurch die angeführte Auffassung des Äthers bestätigt wird.

Das neben dem Tetramethylphloroglucinmonomethyläther entstehende Öl wurde durch wiederholte Rectification im Vacuum gereinigt. Es siedet bei 21 *mm* Druck zwischen 142 und 144° C. Die Methoxylbestimmung ergab:

0·2861 *g* Substanz lieferten 0·3496 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_6(CH_3)_5(OCH_3)O_2$	$C_6H(CH_3)_4(OCH_3)O_2$
OCH_3	16·18	14·76	15·81

Demnach darf man wohl annehmen, dass das Product ein Gemenge von Penta- und Tetramethylphloroglucinmonomethyläther darstellt, wiewohl ich auch in diesem Falle aus dem entmethoxylirten Producte bloss Tetra- und Hexamethylphloroglucin erhalten konnte. Der Umstand, dass ich kein Pentamethylphloroglucin aufgefunden habe, lässt sich durch dieselben Gründe erklären, welche ich bei Besprechung des Dimethylphloroglucinmonomethyläthers angeführt habe.

VII. Monomethylphloroglucindimethyläther.

Der Äther (1 Molekül) wurde mit Natriummethylat (3 Moleküle) und Jodmethyl (3 Moleküle) behandelt. Ich erhielt ein Öl, aus welchem eine unter 22 *mm* Druck bei 147—148° C.

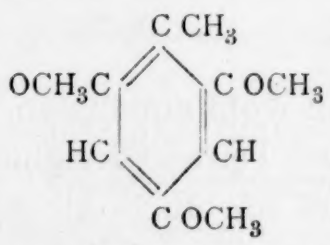
übergehende, gelblich gefärbte Flüssigkeit abgesondert wurde. Da die Analysen derselben (I und II) kein eindeutiges Resultat ergaben, wurde diese Fraction neuerdings mit Jodmethyl behandelt, in der Erwartung, dass durch diese zweite Behandlung die weniger methylirte Substanz in das Endproduct der Reaction übergeführt werde. Das neuerdings abgeschiedene Öl zeigte jedoch keine wesentliche Verschiedenheit, weder in Bezug auf den Siedepunkt (149—150° C. unter 21 *mm* Druck), noch in Bezug auf die Analyse (III und IV).

I. 0·3075 *g* Substanz lieferten 0·7512 *g* Kohlensäure und 0·2188 *g* Wasser.
II. 0·3342 *g* Substanz lieferten 0·9274 *g* Jodsilber.
III. 0·2622 *g* Substanz ergaben 0·6470 *g* Kohlensäure und 0·1879 *g* Wasser.
IV. 0·2199 *g* Substanz ergaben 0·6207 *g* Jodsilber.

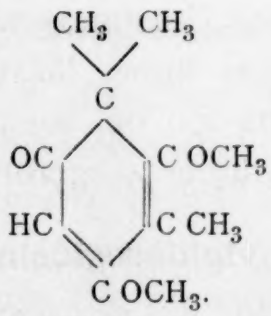
In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für	
	I	II	III	IV	$CH_2(CH_3)(OCH_3)_3$	$C_6H(CH_3)_3(OCH_3)_2O$
C	66·62	—	67·29	—	65·93	67·35
H	7·90	—	7·96	—	7·69	8·16
OCH_3	—	36·76	—	37·53	51·10	31·63

Nach diesen Resultaten erscheint es wahrscheinlich, dass das Reactionsproduct ein Gemisch zweier Substanzen darstellt. Und zwar dürfte in demselben enthalten sein:



und



Die Constitution der Pseudoform, welche der zweiten Verbindung zu Grunde liegt, weicht von jenen ab, welche für die

bisher beobachteten, aus Phoroglucin erhaltenen Pseudoäther aufgestellt worden sind, da letztere durch Vorhandensein höchstens einer doppelten Bindung charakterisirt sind, während die von mir angenommene Substanz zwei doppelte Bindungen besitzen würde. Eine derartige Verbindung würde aller Wahrscheinlichkeit nach höchst unbeständig sein; und thatsächlich erhielt ich nach Aufarbeitung der mit Jodwasserstoffsäure behandelten Substanz ausschliesslich harzige Producte, aus welchen charakterisirbare Substanzen nicht abgeschieden werden konnten. Dass dabei das Monomethylphloroglucin, welches bei der Spaltung des Monomethylphloroglucintrimethyläthers hätte auftreten müssen, nicht isolirt werden konnte, hat wohl seinen Grund darin, dass diese Substanz gegen Jod und starke Säuren sehr empfindlich ist.

Die vorstehende Arbeit wurde unter Leitung des Herrn Prof. Weidel ausgeführt, dem ich an dieser Stelle für seine mannigfaltigen Unterstützungen meinen besten Dank ausspreche.

Ebenso bin ich dem Herrn Hofrathe v. Lang für die von ihm vorgenommenen krystallographischen Untersuchungen zum Danke verpflichtet.

Über ein allgemein verwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke

(I. Mittheilung)

von

Otto Bleier und **Leopold Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. April 1899.)

Das im Folgenden zu beschreibende Verfahren, welches wir der Prüfung der Fachgenossen uns zu unterbreiten erlauben, macht keinen Anspruch auf völlige Originalität der Idee und der Methode; dem Laboratoriumsbedürfnisse entsprungen verfolgt es den Zweck, auf möglichst leichte und bequeme Art, dabei mit der gebotenen Genauigkeit, das Molekelgewicht aller überhaupt nur vergasbarer Körper bei beliebigem Drucke bestimmen zu lassen; und da unser Verfahren — wie wir im Folgenden zu zeigen versuchen werden — diesem Bedürfnisse nachzukommen sich bemüht, hoffen wir, dass dasselbe eine allgemeinere Verbreitung wird finden können, als sie den zahlreichen, älteren Versuchen auf dem Gebiete der Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Drucke zu Theil geworden ist, Verfahren, die — um die Worte competenter Beurtheiler[1] zu gebrauchen — zwar in der Hand ihrer Erfinder befriedigende Resultate gaben, sich aber keinen allgemeinen Eingang zu verschaffen wussten.

---

[1] V. Meyer-Jacobson, Lehrbuch; siehe auch H. Biltz, Praxis der Molekelgewichtsbestimmung.

Der Grund, warum keines dieser Verfahren das Hofmann'sche Verfahren verdrängen konnte, obgleich dessen Unbequemlichkeit der Ausführung, Complicirtheit der Berechnung und begrenzte Anwendbarkeit anerkanntermassen gegen seine Verwendung sprechen, muss wohl darin gelegen sein, dass diese Methoden, wenn auch in vieler Beziehung der Hofmann'schen überlegen, noch Mängel genug aufweisen, die sich bei der praktischen Ausführung unangenehm fühlbar machen.

In der That haben die zahlreichen Verfahren,[1] welche bezweckten, das V. Meyer'sche Luftverdrängungsverfahren auch für die Anwendung unter vermindertem Druck umzugestalten, die grosse Schwierigkeit zu überwinden, das diesem Verfahren zu Grunde liegende Princip (nämlich Messung der Volumszunahme bei constantem Drucke) auch unter Verhältnissen aufrecht zu erhalten, die diesem Principe direct widerstreiten. Denn man ist genöthigt, beim Arbeiten unter Luftverdünnung einen nach aussen abgeschlossenen Raum zu schaffen, muss dann die in einem solchen durch das Vergasen der Substanz auftretende Druckerhöhung wieder aufheben und hat endlich noch die Messung des austretenden Gasvolumens, welche Messung selbst nur durch Anwendung eigens hiefür construirter Apparate (Lunge's Gasvolumeter, Bodländer's geistreich erdachtes Baroskop) eine absolute, das heisst von Druck- und Temperaturmessung freie wird.

Es ist leicht einzusehen, dass dies alles Complicationen der Versuchsanordnung und der Arbeitsweise zur Folge hat, durch welche die ursprüngliche Einfachheit des V. Meyer'schen Verfahrens zum grossen Theile verloren geht.

Alle diese Schwierigkeiten entfallen aber, wenn man zur Ermittlung des Molekelgewichtes nicht die Bestimmung des Dampfvolumens, sondern die des Dampfdruckes heranzieht, da es ja im Wesen dieses Principes, das die Messung der Druckzunahme bei constant bleibendem Volumen verwerthet, liegt, von einem bestimmten Anfangsdrucke in einem

---

[1] J. Meunier, C. r. 98, 1268; La Coste, Berl. Ber., XVIII, 2122; Richards, Chem. News, 59, 39; C. Schall, Berl. Ber., XX, 1827, 2127; Lunge und Neuberg, Berl. Ber., XXIV, 729; J. Traube, Phys.-chem. Methoden; G. Bodländer, Berl. Ber., XXVII, 2267.

abgesperrten Volumen auszugehen, Versuchsbedingungen, deren Einfachheit durch das Arbeiten unter beliebig vermindertem Drucke keinerlei Beeinflussung erfährt.

Die Anwendung dieses Principes wurde unseres Wissens zum erstenmale im Jahre 1887 versucht, und zwar nahezu gleichzeitig durch die Arbeiten von G. Dyson,[1] W. Bott und D. S. Macnair[2] und Carl Schall,[3] denen bald zahlreiche andere[4] nachfolgten.

Alle diese Methoden stimmen dem Wesen nach und in Bezug auf Versuchsanordnung und Arbeitsweise unter einander überein, und, wie wir gleich vorausschicken wollen, auch mit dem von uns vorzuschlagenden Verfahren. Die apparative Anordnung besteht im Wesentlichen aus der Verbindung eines evacuirbaren Verdampfungsraumes mit einem Manometer, das allen gemeinsame Moment der Bestimmung ist die Messung einer Druckveränderung. Neben einigen kleinen Mängeln der praktischen Ausführung liegt der Hauptfehler dieser verschiedenen Verfahren — mit Ausnahme der letzten von Schall erdachten Modification — in der Nothwendigkeit der Bestimmung aller für die Dampfdichte erforderlichen Grössen (Volum, Druck und Temperatur), nach deren Ermittlung — die übrigens von umständlichen Correctionen nicht frei ist — erst in gewöhnlicher Weise die Berechnung des Molekelgewichtes erfolgt. Nur dieser, besonders gegen die V. Meyer'sche Methode so fühlbar hervortretende Mangel dürfte diesen sonst einwandfreien Verfahren (z. B. dem Eykmann'schen) die allgemeine Anerkennung verwehrt haben.

Schall umgeht nun in richtiger Erkenntniss dieses gegen die Bequemlichkeit der früheren Methoden sprechenden Mangels die zahlreichen Bestimmungen und Correctionen, die für die Berechnung des Molekelgewichtes nöthig waren, indem er in seinem letzten Verfahren das Princip der Vergleichung

---

[1] Chem. News, 55, 87.

[2] Berl. Ber., XX, 916.

[3] Berl. Ber., XX, 1435, 1759; XXI, 100.

[4] C. Schall, Berl. Ber., XXI, 100; XXII, 140; XXIII, 919, 1701; J. pr. Ch., B. 45, 134 ff., B. 50, 88 f.; Eykmann, Berl. Ber., XXII, 2754; Richards, Chem. News, 59, 87; O. Bleier, Neue gasometr. Methoden S. 293.

einführt. Im Rahmen einer Bestimmung vergleicht er die durch das Vergasen der Substanz erzeugte Druckerhöhung mit jener, die analog — also bei gleicher Temperatur und im selben Volumen — von einer Kohlensäuremenge bestimmten Gewichtes hervorgebracht wird. Es ist klar, dass man nun weder Volum, noch Temperatur des Verdampfungsraumes zu kennen braucht, sondern dass man aus den beiden Gewichten, den beiden Druckerhöhungen und der Dichte der Kohlensäure die Dampfdichte der Substanz ableiten kann.

Hat nun Schall auf diese Weise die Berechnung der Dampfdichte sehr erleichtert und die Bestimmung von umständlichen Correctionen frei gemacht, so hat er doch anderseits damit sowohl den Apparat selbst, als auch das Verfahren complicirt; denn der Apparat erfordert jetzt neben Birne, Manometer und Verbindungsrohr noch einen weiteren Bestandtheil, nämlich den Raum, in dem die Kohlensäure durch Austreiben aus einer gewogenen Menge Soda erzeugt wird. Gleichzeitig wird auch die Mühe und die Fehlerquelle jeder Bestimmung verdoppelt durch die Wägung des Salzes und durch die Ablesung der durch die Kohlensäure erzeugten Druckvermehrung.

Es ist nicht einzusehen, warum Schall nicht das in seinem Verfahren angedeutete Princip vollständig verwerthet und bis in seine letzten Consequenzen verfolgt hat.

Nichts Anderes ist es, wozu wir in dem Bestreben gelangt sind, ein Verfahren zu finden, das von den angedeuteten Mängeln frei ist, also bei unbegrenzter Anwendbarkeit doch allen Anforderungen entspricht, die an eine häufiger auszuführende Operation billig gestellt werden können.

Ausgehend vom praktischen Gesichtspunkte haben wir anfänglich kein Gewicht auf ganz besondere Genauigkeit des Verfahrens gelegt; es zeigte sich aber, dass dasselbe in Bezug auf die Genauigkeit — unter normalen Umständen — dem A. W. Hofmann'schen zumindest gleichkommt — wie die in den angeschlossenen Tabellen zusammengestellten 70 Belegbestimmungen beweisen —, während es in Bezug auf die Bequemlichkeit der Ausführung dem V. Meyer'schen, wie wir glauben, nicht nachsteht, es aber in Bezug auf die Einfachheit der Berechnung weit übertrifft.

Grundlage des Verfahrens.

Dem schon oben berührten Princip, auf welchem unser Verfahren beruht, kann man kurz folgende Fassung geben: Äquimoleculare Mengen verschiedener Substanzen bringen unter den gleichen Bedingungen — d. h. in dem gleichen Raume bei der gleichen Temperatur — vergast die gleiche Druckveränderung hervor.

Dieser Satz ist ein anderer Ausdruck für das bekannte Gesetz: »Das Molekelgewicht jeglicher Substanz in Gasform übt im gleichen Volum bei derselben Temperatur den gleichen Druck aus«, eines Satzes, der seinerseits ja eine Folgerung der Avogadro'schen Regel ist. Für »Druck« kann man auch setzen: »Druckänderung«, denn der von einem Gase ausgeübte Druck ist ja nach dem Dalton'schen Gesetze der Partialdrucke unabhängig von einem anderen in dem Raume schon herrschenden, irgendwie hervorgebrachten Drucke. Es ist ferner nicht nothwendig, dass die vom Gesetze postulirte »gleiche Temperatur desselben Volumens« thatsächlich eine einzige gleichmässige Temperatur ist, das Gesetz behält vielmehr — wie sich elementar nachweisen lässt — auch seine Giltigkeit, wenn das Volum ein System mehrerer unter einander verschieden erwärmter Räume vorstellt, von denen jeder einzelne jeweils auf die gleiche Temperatur gebracht wird. In dem ganzen Volumen herrscht dann eine ideelle »Mitteltemperatur«, die jeweils die gleiche sein wird.

Verwerthung des Principes.

Die oben unserem Princip gegebene Fassung gleicht der dem van 't Hoff'schen Gesetze des osmotischen Druckes gegebenen Form, welche die Grundlage der Raoult-Beckmann'schen Bestimmungen bildet; und wir verwenden es nun in der ganz analogen Weise für unsere Molekelgewichtsbestimmung.

Die Druckveränderung, die das Milligramm-Molekelgewicht jeglicher Substanz in dem Apparate bei bestimmter Temperatur vergast, hervorbringt, nennen wir die »Constante« des Apparates für diese Temperatur.

einführt. Im Rahmen einer Bestimmung vergleicht er die durch das Vergasen der Substanz erzeugte Druckerhöhung mit jener, die analog — also bei gleicher Temperatur und im selben Volumen — von einer Kohlensäuremenge bestimmten Gewichtes hervorgebracht wird. Es ist klar, dass man nun weder Volum, noch Temperatur des Verdampfungsraumes zu kennen braucht, sondern dass man aus den beiden Gewichten, den beiden Druckerhöhungen und der Dichte der Kohlensäure die Dampfdichte der Substanz ableiten kann.

Hat nun Schall auf diese Weise die Berechnung der Dampfdichte sehr erleichtert und die Bestimmung von umständlichen Correctionen frei gemacht, so hat er doch anderseits damit sowohl den Apparat selbst, als auch das Verfahren complicirt; denn der Apparat erfordert jetzt neben Birne, Manometer und Verbindungsrohr noch einen weiteren Bestandtheil, nämlich den Raum, in dem die Kohlensäure durch Austreiben aus einer gewogenen Menge Soda erzeugt wird. Gleichzeitig wird auch die Mühe und die Fehlerquelle jeder Bestimmung verdoppelt durch die Wägung des Salzes und durch die Ablesung der durch die Kohlensäure erzeugten Druckvermehrung.

Es ist nicht einzusehen, warum Schall nicht das in seinem Verfahren angedeutete Princip vollständig verwerthet und bis in seine letzten Consequenzen verfolgt hat.

Nichts Anderes ist es, wozu wir in dem Bestreben gelangt sind, ein Verfahren zu finden, das von den angedeuteten Mängeln frei ist, also bei unbegrenzter Anwendbarkeit doch allen Anforderungen entspricht, die an eine häufiger auszuführende Operation billig gestellt werden können.

Ausgehend vom praktischen Gesichtspunkte haben wir anfänglich kein Gewicht auf ganz besondere Genauigkeit des Verfahrens gelegt; es zeigte sich aber, dass dasselbe in Bezug auf die Genauigkeit — unter normalen Umständen — dem A. W. Hofmann'schen zumindest gleichkommt — wie die in den angeschlossenen Tabellen zusammengestellten 70 Belegbestimmungen beweisen —, während es in Bezug auf die Bequemlichkeit der Ausführung dem V. Meyer'schen, wie wir glauben, nicht nachsteht, es aber in Bezug auf die Einfachheit der Berechnung weit übertrifft.

Grundlage des Verfahrens.

Dem schon oben berührten Princip, auf welchem unser Verfahren beruht, kann man kurz folgende Fassung geben: Äquimoleculare Mengen verschiedener Substanzen bringen unter den gleichen Bedingungen — d. h. in dem gleichen Raume bei der gleichen Temperatur — vergast die gleiche Druckveränderung hervor.

Dieser Satz ist ein anderer Ausdruck für das bekannte Gesetz: »Das Molekelgewicht jeglicher Substanz in Gasform übt im gleichen Volum bei derselben Temperatur den gleichen Druck aus«, eines Satzes, der seinerseits ja eine Folgerung der Avogadro'schen Regel ist. Für »Druck« kann man auch setzen: »Druckänderung«, denn der von einem Gase ausgeübte Druck ist ja nach dem Dalton'schen Gesetze der Partialdrucke unabhängig von einem anderen in dem Raume schon herrschenden, irgendwie hervorgebrachten Drucke. Es ist ferner nicht nothwendig, dass die vom Gesetze postulirte »gleiche Temperatur desselben Volumens« thatsächlich eine einzige gleichmässige Temperatur ist, das Gesetz behält vielmehr — wie sich elementar nachweisen lässt — auch seine Giltigkeit, wenn das Volum ein System mehrerer untereinander verschieden erwärmter Räume vorstellt, von denen jeder einzelne jeweils auf die gleiche Temperatur gebracht wird. In dem ganzen Volumen herrscht dann eine ideelle »Mitteltemperatur«, die jeweils die gleiche sein wird.

Verwerthung des Principes.

Die oben unserem Princip gegebene Fassung gleicht der dem van 't Hoff'schen Gesetze des osmotischen Druckes gegebenen Form, welche die Grundlage der Raoult-Beckmann'schen Bestimmungen bildet; und wir verwenden es nun in der ganz analogen Weise für unsere Molekelgewichtsbestimmung.

Die Druckveränderung, die das Milligramm-Molekelgewicht jeglicher Substanz in dem Apparate bei bestimmter Temperatur vergast, hervorbringt, nennen wir die »Constante« des Apparates für diese Temperatur.

Ist diese ein für allemal bestimmt, so ergibt sich aus der Proportion:

$$q : p = m : c$$

das gesuchte Molekelgewicht m irgend einer Substanz

$$m = \frac{q}{p} c,$$

wenn q das eingebrachte Gewicht der Substanz,

p die durch das Vergasen derselben erfolgte Druckerhöhung und

c die »Constante« des Apparates für die Versuchstemperatur bedeutet.

Aus der Definition der Constante ergibt sich die Voraussetzung, auf der die Richtigkeit dieser Gleichung beruht, nämlich die, dass die »Constante« und die jeweilige Druckerhöhung sich wirklich immer auf dieselben Verhältnisse beziehen, das heisst dass die Molekelgewichtsbestimmungen thatsächlich stets in demselben Volumen und bei derselben Temperatur erfolgen. Zu ermöglichen, dass diese Voraussetzung jederzeit erfüllt werde, war die Aufgabe, die bei Anordnung des Apparates zu lösen war.

Zunächst ist ersichtlich, dass dieselbe — oder eine gleich dimensionirte — Birne mit dem Kopfstück, Verbindungsrohr und Manometer stets dasselbe Volumen darstellt, wenn die Anordnung getroffen ist, dass das das Volumen abschliessende Quecksilber im Manometer stets auf gleicher Höhe steht, vor und nach dem — eine Druckänderung bewirkenden — Versuche und gleichgiltig, unter welchem Anfangsdruck die Bestimmung ausgeführt wird.

Anderseits ist klar, dass der erwärmte Theil des Apparates, wenn die Birne nach V. Meyer mit einer Heizflüssigkeit so angeheizt wird, dass der Dampf derselben bis nahe ans Ende des Mantelrohres hinansteigt, bei Benützung derselben Heizflüssigkeit stets die gleiche Temperatur haben wird.

Die ausserhalb des Heizmantels befindlichen Theile des Apparates werden allerdings, je nach der verschiedenen Zimmertemperatur nicht ganz die gleiche Temperatur besitzen. Wählt

man aber die Dimensionen des Apparates so, dass die nicht constant erhitzten Theile desselben im Verhältniss zu dem erhitzten im Volum stark zurücktreten, so kommen die durch diese von Fall zu Fall mögliche Ungleichheit der Temperatur etwa entstehenden, ohnehin sehr geringen Fehler gar nicht mehr in Betracht.

Beschreibung des Apparates.

Die beiden Haupttheile des von uns verwendeten Apparates (Fig. 1) sind die in einem V. Meyer'schen Heizmantel von 50—60 *mm* innerem Durchmesser befindliche starkwandige Birne *A* und das Differentialmanometer *B*, welche durch das Verbindungsrohr *c* unter einander verbunden sind. Der untere Theil der Birne besitzt einen äusseren Durchmesser von 35—38 *mm* und eine Länge von 28—30 *cm*, der Stiel eine innere Weite von 5—6 *mm* und eine Länge von 32 *cm*. An den letzteren ist durch eine Kautschukverbindung das mit der Biltz'schen Fallvorrichtung versehene Kopfstück angesetzt, dessen horizontales Ableitungsrohr capillar ist. Das an das Ableitungsrohr mittelst eines Kautschukschlauchstückes angesetzte Dreiwegrohr *c*, welches einerseits zu dem Manometer *B*, anderseits zur Saugpumpe führt, ist ebenfalls eine dickwandige Capillare. Die Verbindung mit der Pumpe kann durch den Hahn *h* unterbrochen werden. Das in der Muffe eines Stativs vertical aufgehängte Differentialmanometer *B* (Höhe 90 *cm*) ist derartig eingerichtet, dass die Quecksilberkuppe im rechten Schenkel desselben bei allen Ablesungen auf den gleichen Punkt, nämlich auf die Marke *a*, eingestellt werden kann, während die Ablesung an dem mit einer aufgeätzten Millimetertheilung versehenen linken Schenkel vorgenommen wird. Auf diese Weise ist es ermöglicht, dass die Bestimmung thatsächlich bei constantem Volumen vorgenommen wird (was ja die Grundlage der Methode bildet), indem das für die Druckmessung in Betracht kommende System immer einerseits durch den Hahn *h*, anderseits durch die Quecksilberkuppe bei *a* abgegrenzt ist. Die Einstellung des Quecksilbermeniscus wird bewirkt durch Heben oder Senken des Quecksilberreservoirs *R* bei geöffnetem Quetschhahne *q*, die feinere Einstellung

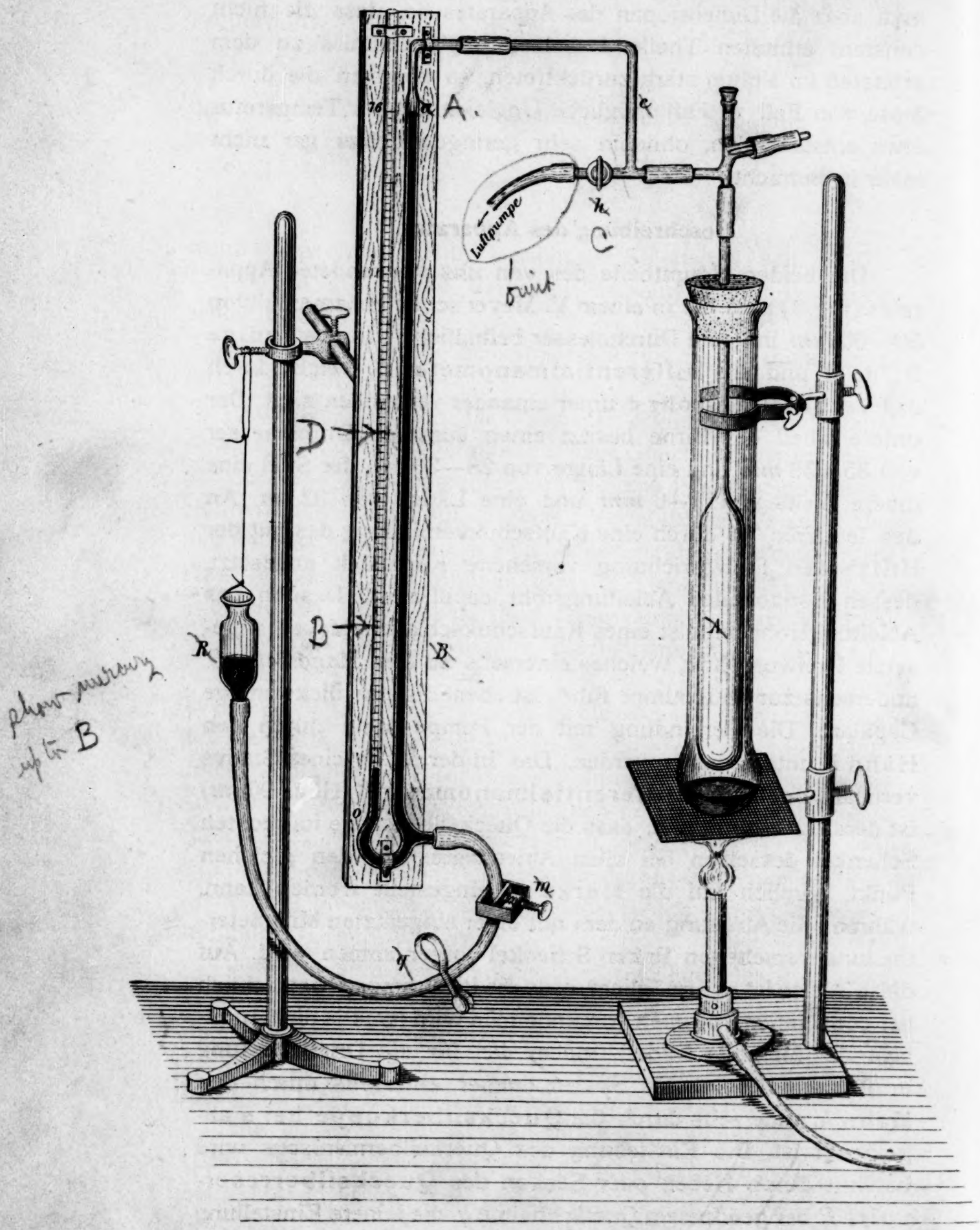


Fig. 1.

durch Drehen der Klemmschraube *m*, nachdem der Quetschhahn *q* geschlossen worden ist. Unmittelbar oberhalb der Marke *a* verengt sich der rechte Schenkel des Manometers (innere Weite 5 *mm*) zu einer Capillare, so dass das ganze Rohrsystem zwischen dem Kopf der Birne und dem Manometer nicht mehr als 2 cm^3 beträgt, entsprechend der oben begründeten Forderung, dass das Volum des nicht erhitzten Theiles des Apparates gegenüber dem erhitzten möglichst zurücktrete.

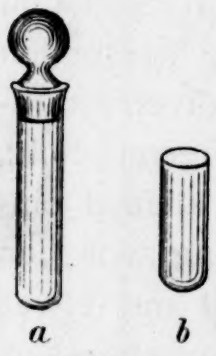
Dieses ganze System — Kopfstück bis Manometer — bleibt, einmal zusammengesetzt, in ständiger Verbindung und braucht nie wieder auseinandergenommen zu werden. Nur die Kautschukverbindung zwischen Kopfstück und Stiel der Birne wird zum Zwecke der Reinigung der letzteren nach jeder Bestimmung gelöst. Aus diesem Grunde verwenden wir an der letztgenannten Stelle einen dickwandigen grauen Vacuumschlauch von so weitem Lumen, dass er sich ziemlich leicht über den Stiel der Birne schieben lässt, besonders wenn der letztere etwas eingefettet ist, während wir für die übrigen Dichtungsstellen, wie auch für den Schlauch der Biltz'schen Fallvorrichtung rothen, streng passenden Vacuumschlauch benützen. Sämmtliche Kautschukverbindungen schliessen, wenn Glas an Glas stösst, genügend dicht, besonders wenn die Schläuche vorher ein- für allemal eingefettet wurden. Die jedesmal zu lösende Verbindung zwischen Stiel und Kopfstück muss naturgemäss jedesmal mit etwas Fett verschmiert werden, um dann verlässlich zu schliessen.

Die Ansprüche, die an die Dichte des Apparates zu stellen sind, können daher mühelos erfüllt werden. Er soll, stark ausgepumpt, in einer halben Stunde nicht mehr wie 3—4 *mm* Druck Zunahme zeigen (eine Dampfdichtebestimmung dauert 3—4 Minuten). Selbstverständlich ist es leicht, den Apparat viel dichter zu machen, umsomehr als die Kautschukverbindungen, je längere Zeit der Apparat zusammengesetzt ist, umso vollkommener schliessen. Der von uns verwendete Apparat nahm in der Folge, auf 15 *mm* evacuirt, innerhalb 24 Stunden kaum 4 *mm* zu. Manometer, Verbindungsrohr und Kopfstück könnten, da sie, wie erwähnt, nie von einander getrennt werden

müssen, selbstverständlich auch aus einem Stück sein; wir haben aber, da sich die Kautschukverbindungen so bewährten, uns nicht veranlasst gesehen, von denselben abzugehen, umsomehr als sie dem Apparate eine grosse Beweglichkeit verleihen und die Möglichkeit eines Bruches, die bei einem ausgedehnteren starren System eher vorhanden ist, fast völlig ausschliessen.

Der Heizraum des von uns benützten Apparates, welcher bis zur Mitte des Stieles der Birne reicht, fasst 275 cm^3, der übrige der Druckmessung unterworfene Raum, welcher durch den Hahn *h*, durch die Quecksilberkuppe bei *a* und den Kautschukpropfen des Kopfstückes abgegrenzt ist, misst ungefähr 12 cm^3.

Zum Einbringen der Substanz in den Verdampfungsraum bedienen wir uns für Körper, die bei dem zu verwendenden Drucke unter 100° sieden, der in Fig. 2, *a* abgebildeten Glasfläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel, für höher siedende der in Fig 2,*b* abgebildeten kurzen, offenen Substanzgefässchen.



a *b*

Fig. 2.

Die bei Anwendung der geschlossenen Fläschchen auftretende Schwierigkeit, dieselben innerhalb des Warteraumes noch geschlossen zu halten, während sie in den Verdampfungsraum offen gelangen sollen, haben wir dadurch überwunden, dass wir den Glasstöpsel mit einem runden Kopf versehen, welcher um eine Spur dicker ist als der Leib des Fläschchens. Durch vorsichtiges Zurückziehen des Glasstabes der Fallvorrichtung gelingt es nun leicht, den Kopf zurückzuhalten, während das Fläschchen geöffnet in den Verdampfungsraum hinabfällt, worauf man dann den abgehobenen Stöpsel nachfallen lassen kann. Dieses einfache Verfahren versagte bei unseren so zahlreichen Versuchen nicht ein einzigesmal.

Die offenen Substanzgläschen sollen ziemlich kurz und so weit sein, dass sie den Stiel der Birne gerade noch bequem passiren können.

Ausführung der Bestimmung.

Nachdem man die gewogene Substanz in den Warteraum gebracht, diesen durch den Kautschukpropfen geschlossen und die Birne bis zur gewünschten Höhe — fast bis zum Stopfen des Mantels — angeheizt hat, setzt man dieselbe mit der Pumpe in Verbindung und evacuirt auf beliebigen Druck. Wenn derselbe erreicht ist, wird der Verbindungshahn *h* geschlossen. Hierauf stellt man das Quecksilber im rechten Schenkel des Manometers in der beschriebenen Weise auf die Marke *a* ein und liest den Stand desselben im linken Schenkel ab.

Derselbe erhält sich natürlich vollkommen unverändert, wenn der Apparat dicht und die Temperatur constant ist, weswegen man, zur Vergewisserung, die Quecksilberhöhe nur einige Zeit zu beobachten braucht. Nun lässt man die Substanz in den Heizraum hinabfallen. Sie verdampft sofort — wenn nöthig, beschleunigt man durch eine äussere Erschütterung das Ausfliessen derselben aus dem Röhrchen — und sofort ändert sich der Quecksilberstand im Manometer. Man beobachtet die durch das Verdampfen erzeugte Druckzunahme, indem man das Quecksilber im rechten Schenkel des Manometers wieder auf die Marke *a* einstellt und den Stand im linken Schenkel abliest. Derselbe hat innerhalb einer Minute circa seine fixe Höhe erreicht, und es kann die eingetretene Constanz wieder durch einige Zeit beobachtet werden. Hiemit ist die Bestimmung beendet.

Die Differenz der Ablesungen vor und nach der Verdampfung ergibt die Druckerhöhung *p*.

Es ist dann das Molekelgewicht, wie oben abgeleitet,

$$m = \frac{q}{p} c,$$

worin *q*, wie erwähnt, das eingebrachte Substanzgewicht und *c* die »Constante für die Versuchstemperatur« ist.

Die Constanten.

In den bisherigen Ausführungen ist die »Constante des Apparates für die Versuchstemperatur« als bereits ermittelt gedacht gewesen und gezeigt worden, wie in Kenntniss derselben sich die Molekelgewichtsbestimmung gestaltet. Im Folgenden soll nun die Rede davon sein, wie man zur Kenntniss der Constanten gelangt.

Es liegt im Wesen der von uns eingeführten und ihrer numerischen Grösse nach ermittelten Constanten, dass sie nicht a priori jene uneingeschränkte allgemeine Giltigkeit besitzen können, wie die Constanten der Beckmann'schen Bestimmungen. Es soll aber gezeigt werden, wie auch unsere Constanten zu einer ähnlichen Bedeutung und ziemlich umfassenden Geltung gelangen können.

Zunächst sei an die begriffliche Definition der »Constante« erinnert. Sie ist die Druckerhöhung, die der Dampf eines Milligramm-Molekelgewichtes jeglicher Substanz in dem Apparate bei einer gewissen Temperatur hervorbringt. Die Constante (als Druck) ist daher abhängig von Volumen und Temperatur, sie ist bei demselben Apparate, der ja nach unserer Anordnung stets das gleiche Volum vorstellt, nur eine Function der Temperatur, d. h. sie ist nur von dem Siedepunkte der Heizflüssigkeit abhängig, weil der Einfluss der geringen Verschiedenheit der Aussentemperaturen für die nicht erhitzten Theile des Apparates nicht in Betracht kommt, da wir ja zu dem Ende das Volum der letzteren gegen das des erhitzten Theiles so stark zurücktreten liessen.

Der Apparat hat also, wie wir uns kurz ausdrücken, eine »Wasser-Constante«, eine »Anilin-Constante«, eine »Amylbenzoat-Constante« etc., worunter wir die Constanten bei den »ideellen Mitteltemperaturen« verstehen, die in dem Apparate herrschend gedacht werden können, wenn die Birne mit Wasser-, Anilin-, Amylbenzoat- etc. Dampf geheizt wird, Temperaturen, die jeweils natürlich gleich sind.[1] Diese verschiedenen

[1] Die geringen, durch die Luftdruckverschiedenheit bedingten Schwankungen der Temperatur des Heizdampfes beeinflussen, wie leicht ersichtlich ist und später noch deutlicher hervorgehen wird, kaum den Werth der Constante.

Constanten stehen natürlich unter einander in sehr einfacher Beziehung, sie sind Drucke, die nach $(1+\alpha t)$ mit der Temperatur wachsen.

Da, wie erwähnt, die Constanten von Volumen und Temperatur — aber nur von diesen — abhängig sind, so ist anderseits klar, dass die Constanten für dieselbe Temperatur, also z. B. die »Wasserconstante«, die »Anilinconstante« der Apparate von gleichem Volumen gleich sein müssen, d. h. die von uns ermittelten Constanten haben Geltung für alle Apparate, die mit dem unseren gleich dimensionirt sind. Wir haben diese übrigens selbstverständliche Folgerung auch empirisch zu erhärten nicht unterlassen, indem wir im Laufe unserer Molekelgewichtsbestimmungen die ursprüngliche Birne durch eine Anzahl anderer, gleich grosser ersetzten, ohne dass hiedurch die Genauigkeit unserer Resultate eine Beeinträchtigung erlitt. Die für unseren Apparat gewählten Dimensionen, nach welchen, wie angeführt, der Heizraum 275 cm^3, der Aussenraum 12 cm^3 fasst, haben sich für alle — und zwar die verschiedenartigsten — von uns ausgeführten Molekelgewichtsbestimmungen vorzüglich bewährt; es hat sich keine Nothwendigkeit ergeben, von ihnen in irgend einem Sinne abzugehen. Es ist somit aller Grund vorhanden, die von uns gewählten Grössen beizubehalten.

Für alle Apparate von denselben Dimensionen wie der von uns beschriebene sind also die Constanten von uns bereits ermittelt und können direct für die Molekelgewichtsbestimmung herangezogen werden, wobei noch betont werden muss, dass Differenzen von 3 cm^3 im Volumen, Fehler, die einem geübten Glasbläser nicht unterlaufen, erst die Resultate der Molekelgewichtsbestimmungen um ein Procent alteriren würden.[1]

Aber auch für Apparate, denen aus irgend welchem Grunde andere Dimensionen gegeben wurden als dem unseren, gestaltet sich in Kenntniss der unseren, die Bestimmung der

---

[1] Der Glasbläser P. Haack, Wien, IX., Mariannengasse, dem wir die Anfertigung unseres Apparates übertragen haben, liefert denselben unter Garantie des Volumens. Preis des completen Apparates mit Reservebirne, Substanzfläschchen etc. 13 fl.

zugehörigen Constanten sehr einfach. Wir werden die Vorschriften hiefür unten folgen lassen.

Zunächst aber geben wir eine Beschreibung derjenigen Methoden, die wir zur möglichst genauen Bestimmung der Constanten unseres Apparates benützt haben und die auf Grund dieser Methoden ermittelten numerischen Werthe derselben.

Die Bestimmung der Constanten unseres Apparates

konnte auf verschiedenen Wegen erfolgen:

1. Kann die Constante theoretisch aus dem Volum des Apparates und der Versuchstemperatur berechnet werden.

2. Kann sie empirisch durch eine Anzahl von Versuchen ermittelt werden.

3. Kann die empirische Ermittelung mit der theoretischen Berechnung in mannigfacher Weise combinirt werden.

Wir haben zur Bestimmung unserer Constanten alle diese Wege eingeschlagen, und die schöne Übereinstimmung der gefundenen Zahlen — die in der Tabelle zum Ausdruck kommt — spricht sowohl für die principielle Richtigkeit der Grundlage unserer Methode, als für die Genauigkeit des experimentellen Verfahrens.

1. Theoretische Bestimmung der Constante.

Die Art derselben ergibt sich aus der begrifflichen Definition der Constante. Diese bedeutet ja die Druckerhöhung, i. e. den Druck, den ein Milligramm-Molekelgewicht irgend welcher Substanz in Dampfform in dem Apparate bei einer bestimmten Temperatur ausübt.

Der Druck, den das Grammmolekel irgend welchen Gases im Liter bei 0° C. ausübt, ist bekanntlich gleich 22·36* Atmosphären. Denselben Druck übt das Milligrammmolekel im Cubikcentimeter aus, also $22 \cdot 36 \times 760$ *mm* Quecksilberdruck. Bei der Temperatur $t°$ C. (Siedepunkt der Heiz-

---

* Diese Zahl ist in der zweiten Decimalstelle nicht mit genügender Sicherheit bekannt, siehe z. B. Nernst: Theoretische Chemie.

flüssigkeit) wird $p = 22 \cdot 36.760.(1+\alpha t)\ mm$ oder, wenn wir die Temperatur in absoluter Zählung messen,

$$p = \frac{22 \cdot 36.760 . T}{273} = 62 \cdot 25\ T\ mm.$$

Im Volum $V cm^3$ des Apparates wird dieser Druck zu

$$p = \frac{62 \cdot 25 . T}{V_t}\ mm. \qquad \text{I.}$$

Nun haben wir nur zu berücksichtigen, dass in dem der Druckmessung unterworfenen Raum V nicht gleichmässig die Temperatur T herrscht, sondern dass derselbe — mit erlaubter Vernachlässigung der Übergangstheile — zusammengesetzt ist aus dem Heizraum v_1 (275 cm^3) mit der Temperatur T_1 und dem Aussenraum v_2 (12 cm^3) von der Zimmertemperatur (die wir mit 20° C. annehmen können) T_2 (also = 293).

Dieser Überlegung kann man nun auf zweierlei Weise rechnerischen Ausdruck geben:

a) Wir reduciren den kühlen Raum v_2 von der Temperatur T_2 (= 293°) auch auf die Temperatur T, wodurch er $= \frac{v_2 T}{293}$ wird, und die Formel I $p = \frac{62 \cdot 25\, T}{v_1 + v_2}$ die Gestalt annimmt:

$$p = \frac{62 \cdot 25\, T}{v_1 + \frac{v_2 T}{293}} = \frac{293 \times 62 \cdot 25 . T}{293 v_1 + v_2 T} = \frac{18239 \cdot 5\, T}{293 v_1 + v_2 T}\ mm. \qquad \text{II.}$$

Setzen wir in diese Formel für v_1 und v_2 die (durch Auswägen mit Quecksilber ermittelten) Werthe 275, beziehungsweise 12 und für T die in absoluter Zählung gerechneten Siedetemperaturen der gebräuchlichen Heizflüssigkeiten ein, so resultiren für die Constanten c die in der Tabelle unter der Rubrik 1*a* stehenden Zahlenwerthe.

b) Wegen des Vorhandenseins des kühleren Raumtheiles v_2 wird das ganze Volumen V nicht die Temperatur T besitzen, sondern es kann in dem Volumen V eine niedrigere »ideelle

Mitteltemperatur *Tm*« herrschend gedacht werden, deren Grösse sich in Berücksichtigung von v_1, T_1 und v_2, T_2 ergibt.[1]

Setzen wir also für T in die Formel I *Tm* und für $V = v_1 + v_2$ den Werth 287, so erhalten wir

$$p = \frac{62 \cdot 25 . Tm}{287} = 0 \cdot 2169 . Tm \; mm, \qquad \text{III.}$$

aus welcher Formel durch Einsetzung der entsprechenden Werthe für *Tm* die Constanten für die verschiedenen Temperaturen erfolgen. Sie sind in der Tabelle unter 1 *b* angeführt.

Die nach 1 *a* oder *b* berechneten Constanten können nicht Anspruch auf vollkommene Genauigkeit machen; denn wir haben uns ja bei Aufstellung der zu ihrer Bestimmung dienenden Formeln kleine Vernachlässigungen und Annäherungen erlaubt, die nicht ganz ohne Einfluss auf das Zahlenresultat sein können. Daher stimmen die nach *a)* und *b)* berechneten Constanten nicht absolut mit einander überein und auch nicht absolut mit den auf empirischem Wege ermittelten Constanten (sub 2), die naturgemäss alle die Correctionen für die Fehlerquellen in sich tragen. Anderseits zeigt eben die doch so auffallend nahe Übereinstimmung der theoretischen und empirischen Constanten, von wie geringem Einfluss alle diese Vernachlässigungen und Fehlerquellen zusammen auf die Zahlengrösse der Constante sind.

2. Empirische Bestimmung der Constante.

Die empirische Bestimmung der Constante ist nichts Anderes als die Dampfdichtebestimmung einer reinen Substanz von bekanntem Molekelgewicht, ihre Ausführung demzufolge genau gleich der oben beschriebenen Ausführung einer Molekelgewichtsbestimmung. Zur Ermittelung der Constante wird nach erfolgter Ablesung der Druckerhöhung die Proportion

$$q : p = m : c$$

---

[1] Sie erfolgt zu $\frac{v_1 T_1 + v_2 T_2}{v_1 + v_2}$, ein Ausdruck, aus dem ein *Tm* hervorgeht, das in die annähernde Beziehung zu T gebracht werden kann: $Tm = T - \left[\frac{T}{100} \cdot \frac{T}{273}\right]$. Sie kann auch sehr leicht empirisch bestimmt werden.

bei bekanntem m nach c aufgelöst

$$c = \frac{m \cdot p}{q}.$$

Die empirische Bestimmung der Constante kann mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden, da man sich hiefür die möglichst günstigen Bedingungen wählen kann.

a) Man verwendet eine ganz reine Substanz von einem Siedepunkte, der nicht zu hoch über dem der Heizflüssigkeit liegt (um möglichst viel Spielraum für die Druckzunahme zu lassen) und nimmt eine grössere Menge derselben (0·06 bis 0·1 *g*), um den Einfluss der Wäge- und Ablesungsfehler zu eliminiren.

Wir haben die Constante immer aus mehreren Versuchen bestimmt; das arithmetische Mittel der — unter einander sehr gut stimmenden — Zahlen ist sub 2*a* in der Tabelle jeweils angeführt.

b) Mit derselben Genauigkeit, aber noch rascher, lässt sich die Constante auf empirischem Wege noch ermitteln, indem man — wenn ein derartiges Instrument zur Verfügung steht — den evacuirten, angeheizten Apparat durch den Hahn *h* mit einer Gasburette oder einem Gasvolumeter beliebiger Construction in Verbindung bringt und nun eine gemessene Luftmenge in die Birne eintreten lässt. Aus dem Volum derselben und der hervorgerufenen Druckerhöhung lässt sich die Constante in der oben angegebenen Weise berechnen. — Die derart bestimmten Constanten (jeweils Mittel aus 10—20 Versuchen) finden sich in unserer Tabelle unter 2*b*.

3. Die Combination der empirischen mit der theoretischen Ermittelung.

Aus der für irgend eine Temperatur auf empirischem Wege ermittelten Constanten c_1 lassen sich die Constanten für die anderen Temperaturen c_2, c_3 . . . leicht rechnen, und zwar mehr oder minder genau auf verschiedenen Wegen; am einfachsten und mit genügender Genauigkeit nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze: $p_t = p_0(1 + \alpha t)$.

Nach demselben wachsen die Drucke im gleichen Volumen nach $1 + \alpha t$, d. h. sie sind den absoluten Temperaturen direct proportionirt. Wir haben also

$$c_1 : c_2 = T_1 : T_2 \ldots . c_2 = \frac{c_1}{T_1} \cdot T_2,$$

$$c_1 : c_3 = T_1 : T_3 \ldots . c_3 = \frac{c_1}{T_1} \cdot T_3,$$

in welchen Gleichungen für T_1, T_2... eigentlich die ideellen Mitteltemperaturen *Tm* einzusetzen sind, die aber auch mit den im absoluten Masse ausgedrückten Siedetemperaturen selbst — besonders bei nahem T_1 und T_2 — noch genügend genaue Resultate geben.

Die nach dieser combinirten Methode aus der empirisch gefundenen Wasser-, Xylol- und Anilinconstante ermittelten Werthe finden sich unter 3*a)*, *b)* und *c)*.

Tabelle der Constanten.

Werthe in Millimeter Quecksilberdruck.

Heizflüssigkeit	Siedepunkt in C.°	Temperatur in absol. Zählg.	In Rechnung zu ziehende Mitteltemperatur	Theoretisch berechnet nach		Empirisch bestimmt nach		Aus der empirisch gefundenen Constante ermittelt, und zwar		
				1*a*	1*b*	2*a*	2*b*	3*a)* aus Wasser	3*b)* aus Xylol	3*c)* aus Anilin
Benzol	80	353	347·8	75·91	75·44			75·15	75·07	75·35
Wasser	100	373	367·5	79·98	79·66	79·5		79 5	79·33	79·62
Toluol	110	383	377·6	82·02	81·90	81·87	82·97	81·52	81·45	81·75
Xylol	140	413	406·8	88·07	88·24	87·83	88·99	87·93	87·83	88·17
Cymol	175	448	440·8	95·07	95·58			95·35	95·27	95·62
Anilin.....	183	456	448·2	96·65	97·28	97·33	98·24	97·06	96·97	97·33
Äthylbenzoat	212	485	476	102·39	103·2				103·11	103·5
Naphthalin...	218	490	481	103·57	104·3			104·3	104·2	104·6
Thymol	230	503	493·5	105·93	107				106·95	
Amylbenzoat.	262	535	524·5	112·08	113·7	111·43	113·8	113·8	113·76	114·2
Diphenylamin	310	583	565	121·42	122·5					
Quecksilber..	360	633	610	130·94	132·3					
Schwefel	448	721	690	147·37	149·6					

Die Constanten eines beliebigen Apparates.

Aus dem oben Gesagten geht nun hervor, wie man bei Ermittlung der Constanten eines neuen Apparates zu verfahren hat:

A. Ist der Apparat nach den von uns angegebenen Dimensionen verfertigt, so sind die in unserer Tabelle angegebenen Constanten direct zu benützen. Will man aus irgend einem Grunde eine Molekelgewichtsbestimmung bei einer Temperatur ausführen, für die die Constante nicht angegeben ist, so ermittelt man diese neue Constante nach der in 3 angegebenen Proportion

$$c_x : c_1 = T_x : T_1$$

aus der zur nächstliegenden Temperatur gehörigen Constante.

B. Ist der Apparat um geringe Volumsdifferenzen von dem von uns angegebenen verschieden, so kann man zu den ersten Molekelgewichtsbestimmungen anstandslos die von uns angegebenen Constanten benützen und dieselben dann auf Grund der eigenen Bestimmungen corrigiren, da ja jede Molekelgewichtsbestimmung gleichzeitig eine empirische Bestimmung der Constante vorstellt; z. B.

Man habe unter Benützung der von uns angegebenen Constante c_1 für eine Substanz, deren Molekelgewicht nach der Analyse nur 60, 120, 180... sein kann, den Werth 117 gefunden. Diese Bestimmung lässt keinen Zweifel, dass das Molekelgewicht der Substanz in Wirklichkeit 120 sei. Mit Benützung dieses theoretischen Molekelgewichtes berechnet man nun aus den Zahlen der Bestimmung auf Grund der Proportion

$$q : p = m : c$$

die Constante und erhält so einen corrigirten Werth für dieselbe c_1'. Aus dieser corrigirten Constante für die eine Temperatur können dann die Constanten für die anderen Temperaturen c_2', c_3'... entweder nach 3 mittelst der Temperaturen

$$c_1' : c_2' = T_1 : T_2, \quad c_1' : c_3' = T_1 : T_3$$

oder auf Grund der von uns angegebenen Constanten mit Hilfe der sofort verständlichen Proportionen

$$c_1' : c_1 = c_2' : c_2 = c_3' : c_3 = \ldots$$

abgeleitet werden, ohne dass ein neuer Versuch nöthig wäre.

C. Ist endlich der Apparat in ganz anderen Dimensionen gehalten wie der unsere,[1] so dass unsere Constanten auch nicht annähernd benützt werden können, so bestimme man sich nach 2*a)* oder *b)* empirisch die Constante des Apparates für eine Temperatur und leite aus derselben — ebenso wie im vorhergehenden Falle — die anderen Constanten entweder nach den absoluten Temperaturen oder mit Hilfe unserer Constanten ab. Die abgeleiteten Constanten können wieder nach Bedürfniss corrigirt werden.

Genauigkeit des Verfahrens.

Über die Genauigkeit unseres Verfahrens geben die in den angeschlossenen Tabellen zusammengestellten Belegbestimmungen — bei denen die Manometerablesungen durchwegs mit freiem Auge vorgenommen wurden — genügenden Aufschluss. Sie zeigen, dass die Genauigkeit der praktisch zu erreichenden Genauigkeit des A. W. Hofmann'schen Verfahrens nicht nachsteht; sie beweisen, dass, wofern nur die Bestimmung der Constante mit genügender Genauigkeit vorgenommen wurde, der Einfluss der anderen in der Methode enthaltenen Fehler ein überaus geringer ist. In der That kommt von allen in der Methode liegenden Fehlern[2] nur der Diffusions-

---

[1] Es sei hier nochmals bemerkt, dass nicht nur das Abweichen von unseren Dimensionen unnöthig und unpraktisch ist, sondern insbesondere auch, dass es Voraussetzung der Methode ist, dass der Aussenraum gegen den erhitzten Theil so stark zurücktritt wie bei uns (1 : 23).

[2] Die hauptsächlichste Fehlerquelle ist ja doch die durch zufällige Umstände bedingte jeweilige Verschiedenheit der Temperatur. Doch zeigt ein Blick auf die Tabelle der Constanten, dass Differenzen von 10° in der Temperatur die Constante erst um 2% tangiren, so dass die durch zufällige Umstände — z. B. durch den Einfluss der Luftdruckverschiedenheit auf den Siedepunkt der Heizflüssigkeit — ermöglichte Schwankung der Temperatur um 1—3° einen Fehler in den Resultaten von höchstens 0·5% veranlassen können.

fehler in Betracht, zu dem sich dann noch die aus der Ausführung sich ergebenden Wägungs- und Ablesefehler gesellen.

Der Einfluss der beiden letzteren kann durch Verwendung einer genügend grossen Substanzmenge 0·03—0·08 *g* fast eliminirt werden.

Was die Diffusion betrifft, so hat der Eine von uns bereits an anderer Stelle[1] darauf aufmerksam gemacht, dass dieselbe bei Druckmessung in constantem Volumen eine viel geringere Bedeutung besitzt als bei Volummessung unter constantem Druck (Princip: V. Meyer), da dieser Fehler hauptsächlich durch die mechanische Wirkung des austretenden Gasstromes entsteht. Unsere Versuche haben gezeigt, dass ein Diffusionsfehler selbst dann nicht zu befürchten ist, wenn der Dampf der Substanz zwei Drittel des Raumes der Birne einnimmt, d. h. wenn der Druck durch die Verdampfung der Substanz auf das dreifache des Anfangsdruckes steigt. Es ist ferner zu bedenken, dass sich eintretende Diffusion sofort dadurch anzeigt, dass der am Manometer angezeigte Maximaldruck wieder sinkt, so dass man in die Lage versetzt ist, Diffusion sofort diagnosticiren und einen Bestimmungsfehler vermeiden zu können.

Jedesfalls ist es wünschenswerth, dass die Verdampfung der Substanz möglichst rasch (in 1—3 Minuten) vor sich gehe.

Die Raschheit des Verdampfens hängt natürlich von der Differenz der Siedepunkte der Substanz und der Heizflüssigkeit und von der Menge der angewandten Substanz ab.

Zur Erzielung der grösstmöglichen Genauigkeit wird es sich, wenn man die Wahl der Versuchstemperatur (Heizflüssigkeit) nicht frei hat (etwa wegen Zersetzungsgefahr) in der Praxis meist darum handeln, den den Siedepunkt der Substanz regulirenden Anfangsdruck und die anzuwendende Menge Substanz richtig zu wählen.

Substanzen, die nicht höher als etwa 40° oberhalb der Heizflüssigkeit destilliren, kann man bei nicht zu grossem Anfangsdrucke (300—100 *mm*) in beliebiger Menge (um 0·1 *g*) einführen.

---

[1] Otto Bleier, loc. cit. S. 23.

Auch Substanzen, die bis zu 60° über der Heizflüssigkeit sieden, verdampfen unter geringerem Anfangsdrucke (70 bis 30 *mm*) noch sehr rasch und können noch in $^1/_4$—$^1/_6$ des präsumptiven Molekelgewichtes in Milligrammen verwendet werden, so dass die Ablesungsdifferenz 30—20 *mm* beträgt.

In allen diesen Fällen sind die Resultate auf circa 1% genau.

Bei Körpern, die erheblich höher (70—90° über dem Siedepunkte der Heizflüssigkeit) verdampfen, muss man natürlich von einem sehr geringen Anfangsdruck (18—12 *mm*) ausgehen und darf denselben selbstverständlich nicht zu stark anwachsen lassen (um 8—12 *mm*). Schon aus diesem Grunde darf man bei solchen Körpern nur circa $^1/_{10}$ des Molekelgewichtes in Milligrammen als Einwage verwenden. Man hat in diesen Fällen besonders auf schnelles Verdampfen der Substanz zu achten und bewirkt darum ein rasches Ausfliessen der Substanz aus dem Gefässchen durch eine äussere Erschütterung oder verhindert den Siedeverzug auch durch die Saugwirkung eines eingelegten, etwas über den Rand des offenen Röhrchens hervorschauenden Platindrahtes.

Aber selbst bei diesen extremen Bestimmungen, bei denen circa 0·01 *g* Substanz benützt wurde und die Ablesung unter 10 *mm* betrug, haben wir im Allgemeinen keinen grösseren Fehler als 3—4% in den Resultaten erhalten, was für Molekelgewichtsbestimmungen noch genügend exact ist.

Grenzen der Anwendbarkeit des Verfahrens.

Unser Verfahren ist für alle überhaupt nur vergasbaren Körper anwendbar. Die obere absolute Temperaturgrenze dürfte nicht niedriger liegen, als die von V. Meyer und Biltz erreichten Temperaturen, da ja in dieser Hinsicht kein Unterschied zwischen unserem und dem V. Meyer'schen Verfahren besteht. Nur wird bei dieser oberen Temperaturgrenze noch ein höherer Effect wegen der Anwendung des theilweisen Vacuums erzielbar sein. Wir können allerdings bis jetzt über die Bestimmung bei so hohen Temperaturen noch nichts sagen, da wir bis nun noch nicht über Diphenylamindampf hinaus-

gegangen sind und Versuche bei hohen Temperaturen erst vorbereiten.

Dagegen ist schon mit unseren bisherigen Versuchen das A. W. Hofmann'sche Verfahren übertroffen, das bekanntlich über 200° nicht anwendbar ist. Auch in Bezug auf den niedrigen Druck, unter dem man arbeiten kann und damit in Bezug auf die relative Grenze der Anwendbarkeit einer Heizflüssigkeit haben wir das Hofmann'sche Verfahren schon überholt.

Trotzdem wir bis jetzt nur mit der Wasserstrahlpumpe arbeiteten und sohin nicht unter den Anfangsdruck von 12 *mm* hinabgingen, ist es uns schon gelungen, Dampfdichten von Substanzen, deren Siedepunkt 80—90° über dem Heizdampfe lag, richtig zu bestimmen, z. B. Anilin in Wasser, Malonester in Toluol, Phenanthren im Amylbenzoat u. s. w.

Wir sind eben damit beschäftigt, unter Anwendung der Quecksilberluftpumpe in diesem Sinne noch viel weiter zu gehen und so die Grenzen der relativen Anwendbarkeit unseres Verfahrens zu prüfen.

Unser Verfahren kann aber nicht allein dazu dienen, das Molekelgewicht von Substanzen, die bis jetzt der Dampfdichtebestimmung nicht unterworfen werden konnten, zu ermitteln; vermöge seiner Genauigkeit und der gebotenen Möglichkeit, schnell und bequem die Dampfdichte einer und derselben Substanz unter den verschiedensten Drucken und bei den verschiedensten Temperaturen zu bestimmen, lässt es sich auch zur Lösung theoretischer Fragen — Dissociations- und Associationserscheinungen — heranziehen, und wir haben eine Reihe derartiger Untersuchungen bereits in Angriff genommen.

Wir hoffen durch eine baldige Mittheilung erzielter Resultate die Zweckdienlichkeit unseres Verfahrens — auch nach dieser Richtung — beweisen zu können.

In den folgenden Tabellen haben wir die von uns im Wasser-, Toluol-, Xylol-, Anilin- und Amylbenzoatdampf ausgeführten Molekelgewichtsbestimmungen zusammengestellt. Die bei derselben Temperatur durchgeführten Bestimmungen sind nach der Grösse der von uns überwundenen Siedepunkts-

differenz zwischen Heizflüssigkeit und Substanz angeordnet. Zur Orientirung steht neben der Grösse dieser Differenz der von uns gewählte Anfangsdruck. Die nächsten Rubriken enthalten die Menge der angewandten Substanz und die von derselben hervorgerufene Druckerhöhung. Daran schliesst sich das aus diesen Zahlen abgeleitete Molekelgewicht, und zwar unter Benützung der theoretischen (1*a*) und unter Benützung der empirischen (2*a*) Constante. Daneben steht zum Vergleiche das theoretische Molekelgewicht. Die folgende Rubrik endlich enthält die aus den Zahlen der Bestimmung ableitbaren »empirischen Constanten«. Die mit einem * bezeichneten Zahlen sind diejenigen, als deren arithmetisches Mittel die von uns angegebenen experimentell gefundenen Werthe der Constanten (2*a*) resultiren.

Besonderes Augenmerk wurde selbstverständlich auf die vorzügliche Reinheit der zu den Belegbestimmungen angewandten Substanzen gelegt. Wo nicht anders bemerkt, sind dieselben der Präparatensammlung des II. chemischen Universitätslaboratoriums entnommen und durch wiederholte Destillation gereinigt. Die uns von Fachgenossen übergebenen Körper wurden im Zustande der Übernahme der Bestimmung zugeführt.[1]

[1] Die in den Tabellen nicht angeführten Bestimmungen Nr. 15, 24, 35, 39 und 44 beziehen sich auf neu dargestellte und bisher nicht beschriebene Körper. Die Daten werden bei Anlass der Publication dieser Körper mitgetheilt werden.

Tabellen.

Wasser: Constante { theor. ber. (1 *a*): 79·98
emp. best. (2 *a*): 79·50

Laufende Nr.	Name der Substanz	Formel	Siedepunkt ° C.	Siedepunktsdifferenz gegen den Heizdampf	Anfangsdruck *mm* Hg ca.	Substanzmenge *g*	Druckerhöhung *mm* Hg	Molekelgewicht			Const. aus den Zahlen d. Versuches *mm* Hg	Provenienz, Bemerkungen.
								mit der theor. Const.	mit der empir. Const.	Theorie		
1	Jodäthyl	C_2H_5J	72°	—28°	520	0·1046	53·1	157·5	156·6	156	79·20	
2	Alkohol	C_2H_5OH	78°	—22°	460	0·0548	98·7	44·4	44·2	46		
3	Benzol	C_6H_6	81°	—19°	390	0·0686	68·6	80	79·5	78	78*	
4	Isobuttersaures Äthyl	$C_3H_7CO_2C_2H_5$	110°	+10°	244	0·0610	41·8	116·7	116·0	116	79·48*	Selbst dargestellt und gereinigt
5	Äthylenbromid	$C_2H_4Br_2$	132°	+32°	70	0·1656	70·7	187·3	186·2	188	80·27*	
6	Xylol	C_8H_{10}	140°	+40°	61	0·0579	43·3	106·9	106·3	106	79·27	
7	Isobutylidenaceton	$C_7H_{12}O$	149°	+49°	25	0·0233	16·6	112·3	111·6	112	79·77*	Franke und Kohn, Mon. f. Chemie, XIX, 373

8	Monochloracetal	CH_2Cl | $CH(OC_2H_5)_2$	165°	+65°	14	0·0609	31·4	155·1	154·5	152·4	78·56	R. Leiser
9	Coniin	$C_8H_{17}N$	167°	+67°	15	0·0216	13·6	127·0	126·3	127	79·98*	
10	Cymol	$C_{10}H_{14}$	175°	+75°	13	0·0232	13·6	136·4	135·6	134	78·55	
11	Benzylchlorid	C_7H_7Cl	179°	+79°	12	0·0198	12·6	125·7	125·1	126·4	80·41	
12	Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	181°	+81°	12	0·0186	11·4	130·5	129·7	130	79·67	
13	Anilin	$C_6H_5NH_2$	183°	+83°	11	0·0102	8·4	97·1	96·5	93		
14	Oxalester	$CO_2C_2H_5$ | $CO_2C_2H_5$	183°	+83°	12	0·0123	6·5	151·1	150·4	146		

Toluol: Constante { theor. ber. (1*a*): 82·02 / emp. best. (2*a*): 81·87

Laufende Nr.	Name der Substanz	Formel	Siedepunkt ° C.	Siedepunktsdifferenz gegen den Heizdampf	Anfangsdruck *mm* Hg ca.	Substanzmenge *g*	Druckerhöhung *mm* Hg	Molekelgewicht: mit der theor. Const.	Molekelgewicht: mit der theor. Const.	Molekelgewicht: Theorie	Const. aus den Zahlen d. Versuches *mm* Hg	Provenienz, Bemerkungen
16	Isobuttersaures Äthyl	$C_3H_7CO_2C_2H_5$	110°	± 0°	500	0·0678	47·8	116·3	116·1	116	81·76*	Selbst dargestellt und gereinigt
17	Xylol	C_8H_{10}	140°	+30°	300	0·0557	43·4	105·3	105	106	82·59	
18	Propionaldazin	$C_6H_{12}N_2$	144°	+34°	50	0·0638	46·6	112·4	112·1	112	81·82	Dr. Ad. Franke
19	Isobutyraldazin	$C_8H_{16}N_2$	63° bei 12 *mm* = ca. 163	+53°	26	0·0325	19	140·4	140	140	81·87	Dr. Ad. Franke, s. Mon. f. Chemie. XIX, 526
20	Cymol	$C_{10}H_{14}$	175°	+65°	25	0·0567	34·7	134·1	133·8	134	82·01*	
21	Hydracetylaceton	$C_5H_{10}O_2$	178°	+68°	25	0·0420	33·5	102·9	102·6	102	81·34	W. Burstyn, s. Claisen, Ber. 25, 3166

22	Anilin	$C_6H_5NH_2$	183°	+73°	15	0·0186	16·5	92·5	92·3	93	82·53	
23	Oxalester	$\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ \vert\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}$	183°	+73°	14	0·0314	17·6	146 4	146·1	146	81·84*	
25	Isovalerian-saures Amyl	$C_4H_9CO_2C_5H_{11}$	196°	+86°	12	0·0173	8·2	173·2	172·8	172	81·51	
26	Malonester	$\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ \diagup\\ CH_2\\ \diagdown\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}$	197°	+87°	12	0·0140	7	164·1	163·7	160		

Xylol: Constante { theor. ber. (1*a*): 88·07 / emp. best. (2*a*): 87·83

Laufende Nr.	Name der Substanz	Formel	Siedepunkt ° C.	Siedepunktsdifferenz gegen den Heizdampf	Anfangsdruck *mm* Hg ca.	Substanzmenge *g*	Druckerhöhung *mm* Hg	Molekelgewicht			Const. aus den Zahlen d. Versuches *mm* Hg	Provenienz, Bemerkungen
								mit der theor. Const.	mit der empir. Const.	Theorie		
27	Benzol	C_6H_6	81°	—60°	612	0·0650	71	80·6	80·4	78	85·2	
28	Isobuttersaures Äthyl	$C_3H_7CO_2C_2H_5$	110°	—30°	220	0·0640	48·2	116·9	116·6	116	87·4	Selbst dargestellt und gereinigt
29	Toluol	C_7H_8	111°	—29°	310	0·0684	65·6	91·76	91·34	92	88·22	
30	Äthylenbromid	$C_2H_4Br_2$	132°	— 8°	85	0·1553	72·2	189·4	188·9	188	87·57*	
31	Xylol	C_8H_{10}	140°	± 0°	120	0·0646	53·1	107·1	106·8	106	87·13*	
32	Monochloracetal	CH_2Cl | $CH(OC_2H_5)_2$	165°	+25°	45	0·0676	40	148·8	148·5	152·4		R. Leiser
33	Cymol	$C_{10}H_{14}$	175°	+35°	37	0·0446	28·6	137·3	136·9	134		
34	Benzylchlorid	C_7H_7Cl	179°	+39°	23	0·0490	33·7	128·5	128·2	126·4	86·58	
36	Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	181°	+41°	36	0·0516	35·5	128	127·6	130	89·44	
37	Anilin	$C_6H_5NH_2$	183°	+43°	31	0 0516	48·3	94·1	93·8	93	87·04	

38	Oxalester	$\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ \vert\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}$	183°	+43°	40	0·0401	23·9	147·8	147 4	146	87·01	
40	Malonester	$\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ \diagup\\ CH_2\\ \diagdown\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}$	196°	+56°	18	0·0316	17·7	157·2	156·8	160	89·72*	Selbst dargestellt und gereinigt
41	4, 4-Dimethyl-5-Isopropyl-pyrazolin	$C_8H_{16}N_2$	197°	+57°	33	0·0450	28·5	139·1	138·7	140	88·67	Dr. Ad. Franke, Mon. f. Chemie, XIX, 534
42					35	0·0515	33	137·4	137·1		89·71	
43	Formamid	NH_3CO	198°	+58°	16	0·0175	31·4	49·07	48·8	45		Selbst dargestellt und gereinigt
45	Benzylalkohol	C_7H_8O	206°	+66°	14	0·0316	25·8	107·8	107·5	108	88·18	
46	Äthylbenzoat	$C_6H_5CO_2C_2H_5$	212°	+72°	13	0·0230	13	155·7	155·1	150		
47	Naphthalin	$C_{10}H_8$	218°	+78°	13	0·0180	12·5	126 8	126·5	128	88·89	
48	Phenylsenföl	C_6H_5NCS	222°	+82°	12	0·0201	12·8	138·2	137 8	135	.	Selbst dargestellt und gereinigt
49	Oktoglykol	$C_8H_{18}O_2$	223°	+83°	12	0·0132	7·8	148·9	148·5	146	86·3	Franke und Kohn, Mon. f. Chemie, XIX, 365

Anilin: Constante { theor. ber. (1*a*): 96·65 / emp. best. (2*a*): 97·33

Laufende Nr.	Name der Substanz	Formel	Siedepunkt ° C.	Siedepunktsdifferenz gegen den Heizdampf	Anfangsdruck *mm* Hg ca.	Substanzmenge *g*	Druckerhöhung *mm* Hg	Molekelgewicht: mit der theor. Const.	mit der empir. Const.	Theorie	Const. aus den Zahlen d. Versuches *mm* Hg	Provenienz, Bemerkungen
50	Xylol	C_8H_{10}	140°	−43°	540	0·0762	70·1	105·1	105·8	106	79·51*	
51	Monochloracetal	CH_2Cl | $CH(OC_2H_5)_2$	165°	−18°	480	0·0545	35	150·5	151·6	152·4	97·87	Von R. Leiser dargestellt und sorgfältig gereinigt
52					48	0·0608	39	150·7	151·7		97·75*	
53	Cymol	$C_{10}H_{14}$	175°	− 8°	400	0·0922	66·8	133·4	134·3	134	97·09*	
54	Anilin	$C_6H_5NH_2$	183°	± 0°	300	0·0930	97·2	92·5	93·1	93	97·2 *	
55	Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	206°	+23	60	0·1100	84·2	126·2	127·17	123		Sammlung: enthielt etwas Dinitrobenzol
56					70	0·0782	62·7	120 4	121·4	123		Selbst dargestellt, dreimal destillirt

57	Äthylbenzoat	$C_6H_5CO_2C_2H_5$	212°	+29°	80	0·0655	42·5	149	150	150	97·33*	
58	Acetylirtes Pyrazolinderivat	$C_8H_{15}N_2(CH_3CO)$	120° bei 13*mm* = ca. 223	+40°	50	0·0454	25	175·5	176·6	182		Dr. Ad. Franke (enthielt Spuren von Essigsäure)
59	Chinolin	C_9H_7N	236°	+53°	40	0·0502	37·8	128·4	129·3	129	97·13*	Synthet. Präp. von Prof. Weidel, zweimal destillirt
60	Capronaldazin	$C_{12}H_{24}N_2$	246°	+63°	24	0·0471	23·4	194·5	195·9	196	97·37	Dr. Ad. Franke
61	Körper aus Valeral	$C_{10}H_{20}O_2$	146° bei 14*mm* = ca. 252°	+70°	14	0·0224	12·6	171·8	173·1	172	96·75	Kohn, Mon. f. Chem., XVII, 146
62	Isoamylbenzoat	$C_6H_5CO_2C_5H_{11}$	262°	+80°	12	0·0203	10·3	190·5	191·8	192	97·41	
63	Methyliso-eugenol	$C_{11}H_{14}O_2$	264°	+81°	14	0·0199	10·3	186·7	188	178		Dr. C. Pomeranz

Amylbenzoat: Constante { theor. ber. (1*a*): 112·08
emp. best. (2*a*): 111·43

Laufende Nr.	Name der Substanz	Formel	Siedepunkt ° C.	Siedepunktsdifferenz gegen den Heizdampf	Anfangsdruck *mm* Hg ca.	Substanzmenge *g*	Druckerhöhung *mm* Hg	Molekelgewicht mit der theor. Const.	Molekelgewicht mit der empir. Const.	Molekelgewicht Theorie	Const. aus den Zahlen d. Versuches *mm* Hg	Provenienz, Bemerkungen
64	Anilin	$C_6H_5NH_2$	183°	—78°	370	0·092	108·6	94·9	94·4	93	109·78*	
65	Äthylbenzoat	$C_6H_5CO_2C_2H_5$	212°	—50°	220	0·1158	86·1	150·7	149·9	150	111·53*	
66	Chinolin	C_9H_7N	236°	—24°	120	0·1307	116	126·4	125·9	129	114·5	Synthet. Präp. von Prof. Weidel, zweimal destillirt
67	Amylbenzoat	$C_6H_5CO_2C_5H_{11}$	262°	± 0°	95	0·1187	68·7	193·7	192·5	192	111·11*	
68	α-Naphthylamin	$C_{10}H_7NH_2$	300°	+40	45	0·0535	40·2	149	148·2	143		
69	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH$	310°	+50°	40	0·0428	28·1	167·2	166·2	169	113·32*	
70	Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	340°	+80°	18	0·0210	13·1	179·7	178·6	178	111·04	

Über den Glutakonsäureester I

von

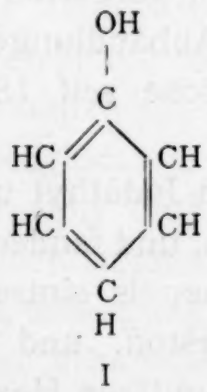
Privatdocent Dr. **Ferdinand Henrich.**

Aus dem chemischen Institute der Universität in Graz.

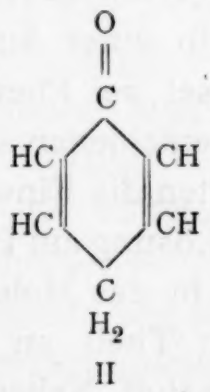
(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1899.)

Im Jahre 1884 stellte H. Goldschmidt[1] fest, dass bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinon Nitrosophenol entsteht, welches schon früher aus Phenol und salpetriger Säure erhalten worden war. Seitdem gewöhnte man sich daran, alle Producte der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole, als Oxime der entsprechenden Chinone, aufzufassen. Untersuchungen der folgenden Jahre brachten durchweg experimentelle Bestätigungen dieser Ansicht, und so wurde die Frage nach der Tautomerie der Phenole aufgeworfen. Während die Phenoläther sich von der tertiären Form I des Phenols



I



II

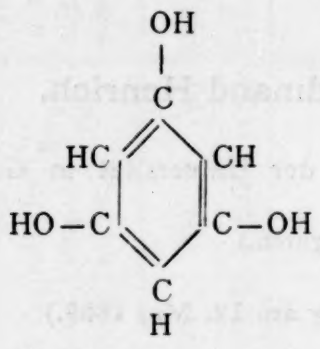
ableiten, muss Nitrosophenol als ein Derivat der secundären Form II angesehen werden.

---

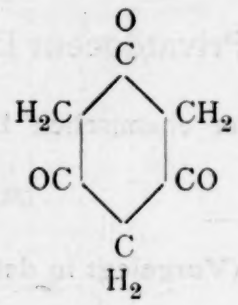
[1] Berl. Ber., *17*, 213.

Von grundlegender Bedeutung für die Erkenntnis des Tautomerieproblems bei Phenolen war die Entdeckung des Bindungswechsels im Phloroglucinmolekül durch A. v. Baeyer[1] im Jahre 1886.

Während man bisher glaubte, dass den Derivaten des Ploroglucins die tertiäre Form III



III



IV

zu Grunde liegt und im Triäthyläther von Will[2] auch unzweifelhaft ein Derivat derselben besass, konnte das Tryoxim Baeyers nur als ein Abkömmling der secundären Form IV des Phloroglucins aufgefasst werden. Daraus ergab sich die Nothwendigkeit, anzunehmen, dass dem Phloroglucin selbst entweder die tertiäre oder die secundäre Formel zukommen müsse. Wenn es aber ein Derivat nach der Formel, welche es selbst nicht besitzt, bilden soll, so müsse der Entstehung desselben eine Umlagerung seiner Formel in die tautomere Formel durch einen Bildungswechsel vorangehen. Über die Art und Weise, wie dieser Bildungswechsel vor sich geht, äusserten sich Herzig und Zeisel[3] in einer Anzahl von Abhandlungen «Über den Bildungswechsel bei Phenolen», welche seit 1888 in diesen Monatsheften erschienen sind.

Sie studirten die Einwirkung von Jodäthyl und Ätzkali in alkoholischer Lösung auf Phloroglucin, und fanden, dass hierbei Äthylgruppen in das Molekül des Phenols eintreten, aber nur zum kleineren Theil an den Sauerstoff, und vorzugsweise an den Kohlenstoff. Neben dem secundären Hexaäthylphloro-

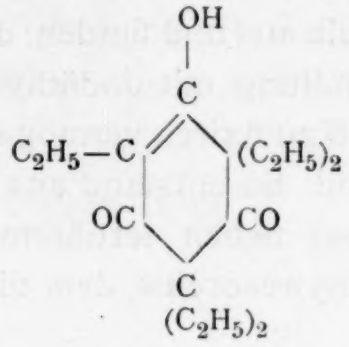
---

[1] Ber., *19*, 159.

[2] Ber., *17*, 2098.

[3] Monatshefte für Chemie, *9*, *10*, *11* etc.

glucin erhielten sie ein Tetraäthyl- und ein Pentaäthylphloroglucin. Für das letztere wurde die Constitutionsformel



auf experimentellem Wege bewiesen.

Das Phloroglucin ist also im Stande, nicht allein Derivate der tertiären und secundären Formel zu bilden, sondern auch solche, welche sich von einer zwischen beiden liegenden tautomeren Form ableiten. Herzig und Zeisel nennen sie bisecundäres Phloroglucin.

Um nun die Entstehung solcher Äthylirungsproducte zu erklären, weisen Herzig und Zeisel darauf hin, dass die secundären Formen des Phloroglucins die Atomgruppirung

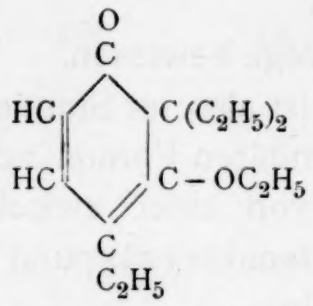
$$—CO—CH_2—CO—$$

enthalten, dieselbe Gruppirung, welche die Ursache der bekannten Reactionsfähigkeit des Acetessigesters und Malonesters ist. Wie nun in jenen Körpern der Fettreiche die Wasserstoffatome der »entocarbonylen« Methylengruppe successive durch Äthyle ersetzbar sind, so sollte das auch dann der Fall sein, wenn sie sich in einem Ringe befindet. Unter der Annahme, dass das Phloroglucin in alkalischer Lösung in seiner secundären Form reagirt und dass sich die anderen tautomeren Formen erst nach bereits erfolgter theilweiser Äthylirung aus dieser durch Umlagerung bilden, konnten sie die Entstehung der von ihnen erhaltenen Äthylirungsproducte in einfacher Weise erklären.

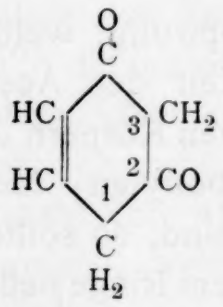
Da die Wasserstoffatome der Methylengruppe im Acetessigester und Malonester auch durch die Isonitrosogruppe ersetzbar sind, so liegt es nahe, die Bildung des Trinitrosophloroglucins aus Phloroglucin und salpetriger Säure ebenfalls

auf das dreimalige Vorkommen einès entocarbonylen Methylens im secundären Phloroglucin zurückzuführen.

Nunmehr dehnten Herzig und Zeisel ihre Untersuchungen auch auf andere Phenole aus und fanden, dass alle 1—3-Dioxybenzole bei der Behandlung mit Jodäthyl und Ätzkali Äthylgruppen am Kohlenstoff zu fixiren vermögen, falls keine anderen Gruppen hinderlich sind. So entstand aus Resorcin (Orcin verhielt sich ganz analog) neben tertiärem Diäthylresorcin der Äthyläther eines Triäthylresorcins, dem die Formel

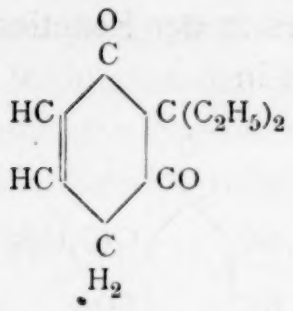


zukam. Damit war auch hier ein Derivat einer bis dahin unbekannten tautomeren Form des Resorcins entdeckt, welche Herzig und Zeisel als »secundär-tertiäre« Modification bezeichneten. Ein Tetraäthylresorcin, das sich von der secundären Form

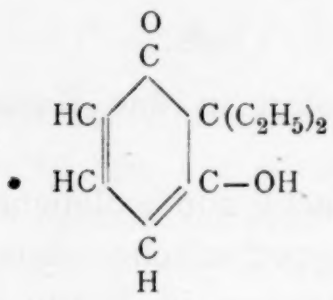


V

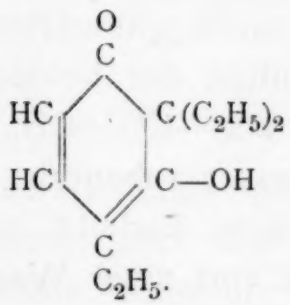
ableitete, erhielten sie nicht. Aber im Dinitrosoresorcin war bereits seit längerer Zeit ein Derivat dieser Form bekannt, und da im secundären Resorcin ein »entocarbonyles« Methylen (3) vorkommt, so wurden Herzig und Zeisel in Anbetracht ihrer früheren Untersuchungen veranlasst, vorauszusetzen, »dass das Resorcin in seiner vollständig umgelagerten, secundären Form äthylirt wird«. Nach ihren Erfahrungen beim Phloroglucin konnten sie ein äthylreicheres Resorcin als



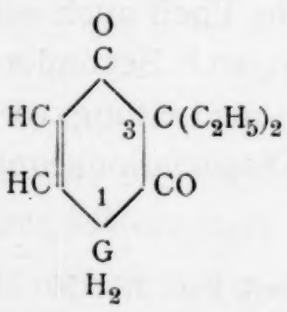
oder dessen Umlagerungsproduct



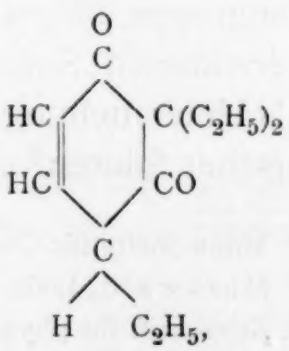
nicht erwarten, da eben nur ein entocarbonyles Methylen im Molekül des secundären Resorcins vorhanden ist. Statt dessen erhielten sie den Äther des secundär-tertiär dreifach äthylirten Resorcins



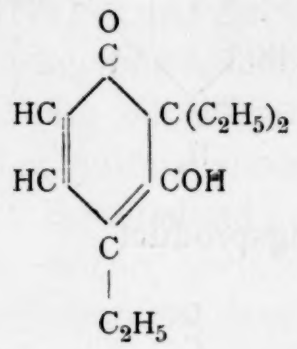
Um die Bildung des letzteren zu erklären, »sind sie genöthigt zuzugeben, dass in diesem Falle auch das exocarbonyle Methylen (Nr. 1 in Formel V) des secundären Resorcins sich — wenigstens in Bezug auf ein Wasserstoffatom — als reactionsfähig erweist«. Aus der Verbindung



entsteht



das entweder als solches in der Reactionsmasse vorhanden ist und erst beim Ansäuern in



übergeht, oder sich sofort in das Kaliumsalz dieser Form umlagert.

Diese überaus einfache und einleuchtende Erklärung enthielt nur das eine Hypothetische, dass das exocarbonyle Methylen (1) — »wenigstens in Bezug auf ein Wasserstoffatom« — äthylirbar sein soll. Herzig und Zeisel äussern keine Vermuthung über die Ursache der Ersetzbarkeit jenes Wasserstoffatoms.

Nun führt man bekanntlich die leichte Austauschbarkeit der Wasserstoffatome einer entocarbonylen Methylengruppe auf den negativen Einfluss der beiden CO-Gruppen zurück. Wie diese Gruppe, z. B. als —CO—CH_3 oder —COC_6H_5 für ein Wasserstoffatom im Wasser substituirt, dem anderen Wasserstoffatom sauren Charakter verleiht, so verleihen auch zwei CO-Gruppen, an Stelle von zwei Wasserstoffatomen in das Methan eingeführt, den beiden anderen säureartigen Charakter.

Bei dem Studium der Gesetzmässigkeiten der Nitrosirung von Phenolen[1] ergab sich mir die Nothwendigkeit, anzunehmen, dass die Äthylengruppe —CH : CH— eine ähnliche negative Natur besitzt wie die Carbonylgruppe. In der That ergab sich beim Studium der Literatur, dass der negative Charakter der Äthylengruppe längst erwiesen und zum Theil auch schon in dem erwähnten Sinne gedeutet worden ist.[2] Besonders Ostwald's Untersuchungen über das elektrische Leitungsvermögen organischer Säuren[3] ergaben, dass die Dissociationsconstanten

---

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 155 (1897).

[2] Markwald, Lieb. Ann., *279*, 9 (1895); Berl. Ber., *28*, 1501 (1895).

[3] Zeitschrift für phys. Chemie, *3*, 170, 241, 369 (1889).

ungesättigter Säuren durchweg grösser sind als die der gesättigten, welche durch Reduction der ungesättigten entstehen.

Es ergab sich somit die Nothwendigkeit zu prüfen, ob etwa in der (exocarbonylen) Atomgruppirung

$$—CH : CH.CH_2.CO—$$

die Methylengruppe in ähnlicher Weise ersetzbar sei wie in der (entocarbonylen) Gruppirung

$$—CO—CH_2—CO—.$$

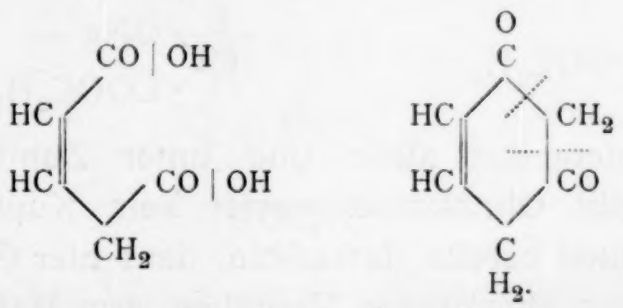
Die oben bezeichnete Atomgruppirung kommt in den β-γ-ungesättigten Säuren vor, von welchen mehrere Vertreter dargestellt sind. Allein bekanntlich sind diese Säuren sehr labil und lagern sich unter dem Einflusse alkalischer Mittel leicht in α-β-ungesättigte Säuren um

$$—CH=CH—CH_2—COOH \rightarrow —CH_2—CH=CH—COOH,$$

und so schien es auf den ersten Blick wenig aussichtsvoll, ein geeignetes Prüfungsobject zu erlangen. Indessen fand sich in der Glutakonsäure

$$COOH—CH=CH—CH_2—COOH$$

ein geradezu ideales Untersuchungsmaterial.[1] Bei ihr ist nicht allein die doppelte Bindung durch eine Carboxylgruppe fixirt und dadurch die gewünschte Atomgruppirung gegeben, sondern es sind die Atome auch in genau derselben Reihenfolge angeordnet wie im secundären Resorcin:



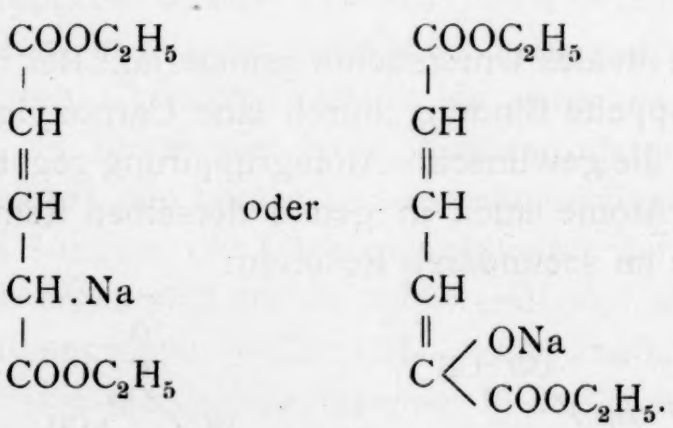
Als ich mit dem Ester der Glutakonsäure die für das Methylen des Malonesters und Acetessigesters charakteristischen

[1] Vergl. auch Berl. Ber., *31*, 2103.

Reactionen vornahm, fand ich, dass er sich bei der Methylirung, der Einwirkung von salpetriger Säure und Diazobenzolchlorid genau so wie jene beiden verhält.

Abgesehen von dem Mechanismus ihrer Bildung aus Chloroform und Malonsäureester ergibt sich die Constitution der Glutakonsäure aus der Thatsache, dass sie bei der Reduction in Glutarsäure übergeht. Auf die doppelte Bindung muss aus dem ungesättigten Charakter der Glutakonsäure und aus dem Werthe der Molecularrefraction des Esters geschlossen werden. Das Moleculargewicht des Esters wurde in Benzollösung bestimmt und ergab der Erwartung gemäss die einfache Moleculargrösse.

Metallisches Natrium reagirt mit Glutakonsäureester unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung eines gelben unbeständigen Natriumsalzes. Versetzt man Glutakonsäureester in der Kälte mit einer Lösung von Natriumalkoholat in Alkohol, so färbt sich die Reactionsflüssigkeit intensiv gelb. Aus dieser Lösung kann man mit absolutem Äther das Natriumsalz ebenfalls abscheiden. Nach den augenblicklich herrschenden Ansichten kann man dem Natriumsalze die folgenden zwei Formeln ertheilen:



Mit Kupferacetat allein und unter Zuhilfenahme von Ammoniak gibt Glutakonsäureester kein Kupfersalz. Diese Thatsache deutet bereits darauf hin, dass hier Glutakonsäureester in seinem chemischen Verhalten dem Malonester näher kommt als dem Acetessigester. Das zeigt sich auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf eine Lösung von Natriumglutakonsäureester, welche so stürmisch vor sich geht, dass es bis jetzt nicht gelingen wollte, reine Monomethylglutakonsäure

darzustellen. Wie ich mich durch einen Versuch überzeugte, ist die Einwirkung von Jodmethyl auf Natracetessigester lange nicht so heftig. Bekanntlich reagirt aber auch Natriummalonester viel heftiger mit Jodmethyl als Acetessigester.[1] Man kann daraus schliessen, dass die Gruppe $—CO.CH_3$ stärker negativ[1] wirkt als die Gruppe $—CH=CH—COOC_2H_5$. Die Richtigkeit dieses Schlusses soll durch die Messung der Geschwindigkeit der Einwirkung von Jodmethyl und Natriumalkoholat auf Glutakonsäureester nach der Methode von Conrad und Brückner[2] controlirt werden. Dass bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natriumalkoholat auf Glutakonsäureester wirklich die fragliche Methylengruppe methylirt wird, konnte durch die Oxydation der Dimethylglutakonsäure entschieden werden. Es entstand dabei eine Säure, welche nach Analyse, Zersetzungspunkt und allen anderen Eigenschaften identisch war mit der Dimethylmalonsäure, die zum Vergleich aus Malonester dargestellt wurde. Diese Thatsache lässt sich nur mit folgendem Oxydationsverlauf vereinbaren:

$$(CH_3)_2C\begin{cases}OH=CH.COOH\\COOH\end{cases}+O_5=$$

$$(CH_3)_2C\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}+2CO_2+H_2O.$$

Der Isonitrosoglutakonsäureester:

$$\begin{array}{l}COOC_2H_5\\|\\CH\\\|\\CH\\|\\C=N.OH\\|\\COOC_2H_5\end{array}$$

wurde in derselben Weise aus dem Natriumsalz des Esters und salpetriger Säure erhalten wie Isonitrosomalonester.[3]

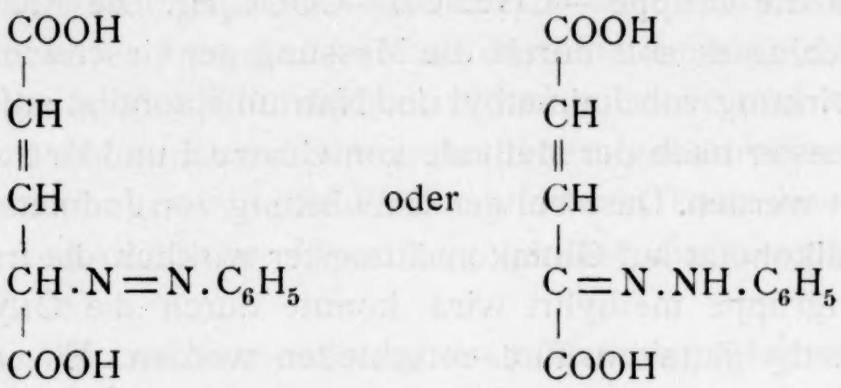
---

[1] J. Wislicenus, Lieb. Ann., *212*, 239.

[2] Zeitschrift für phys. Chemie, *3*, 451 etc. und *7*, 283.

[3] Conrad-Bischoff, Lieb. Ann., *209*, 211.

Diazoniumchloridlösung wirkt sofort auf eine verdünnte alkoholische Lösung von Natriumglutakonsäureester ein und gibt ein rothes Öl, welches nicht krystallisiren wollte. Bei der Verseifung entsteht die Phenylazoglutakonsäure, welcher eine der beiden Formeln:



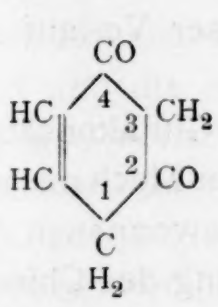
zukommt. Beim Kochen mit zehnprocentiger alkoholischer Schwefelsäure wird eine Carboxylgruppe dieser Säure esterificirt. Auch mit Benzaldehyd und Natriumalkoholat reagirt Glutakonsäureester heftig. Das in reichlicher Menge entstehende Condensationsproduct scheint indessen nicht einfacher Natur zu sein und ist aus Mangel an Material noch nicht aufgeklärt. Als ein Gemisch von Glutakonsäureester und Acetaldehyd mit etwas Diäthylamin versetzt wurde, traten die äusseren Erscheinungen der Knoevenagel'schen Condensation auf. Auch hier setzte die ungenügende Materialmenge der weiteren Untersuchung vorläufig das Ziel. Diese und andere Derivate sollen später eingehend untersucht werden.

Obwohl die Arbeit noch in vielfacher Hinsicht lückenhaft ist, so kann nach den beschriebenen Reactionen und Derivaten kein Zweifel mehr an der Ersetzbarkeit des Methylens in der Atomgruppirung

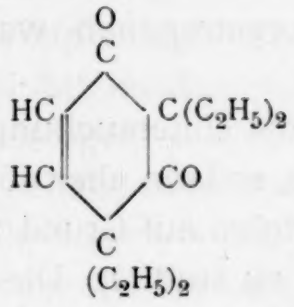
$$-\overset{1}{C}O-CH=CH-CH_2-\overset{2}{C}O-$$

sein. Ob die mit 1 bezeichnete Carbonylgruppe die Wirkung der negativen —CH=CH-Gruppe durch »Fernwirkung« in ähnlicher Weise verstärkt, wie z. B. die NO_2-Gruppe das Phenylradical, das lässt sich bis jetzt noch nicht sagen. Jedenfalls kann man nunmehr eine Anzahl von Reactionen beim Resorcin in derselben Weise erklären wie beim Phloroglucin. Wie letzteres

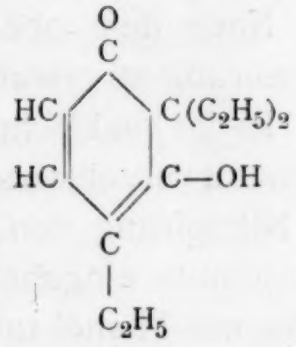
drei, so enthält Resorcin zwei Methylengruppen, welche durch die Nachbarschaft negativer Gruppen die charakteristischen Reactionen des Acetessig-, Malonesters und ähnlicher Verbindungen zu geben im Stande sind. Allerdings scheint die Methylengruppe 1 des secundären Resorsins (Formel V), welche sich zwischen der ungesättigten und einer Carbonylgruppe befindet, nicht ganz so reactionsfähig zu sein wie die von zwei Carbonylgruppen umgebene Methylengruppe Nr. 3. Es ist dies wohl eine der Ursachen, warum es Herzig und Zeisel nicht gelang, in Analogie mit dem secundären Hexaäthylphloroglucin ein secundäres Tetraäthylresorcin VI darzustellen, indem bei den



V



VI



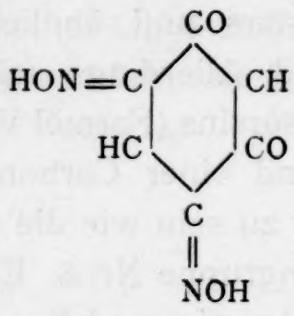
VII

Versuchen stets der Äther des secundär-tertiären Resorcins VII erhalten wurde. Die Carbonylgruppe Nr. 2 im secundären Resorcin muss ihre negative Wirkung auf die Methylengruppe Nr. 1 und Nr. 3 zugleich erstrecken. Da der negative Einfluss dieser Carbonylgruppe aber durch den Eintritt jeder positiven Äthylgruppe geschwächt wird und die ungesättigte Gruppe nicht so stark negativ wie die Carbonylgruppe Nr. 3 zu sein scheint, so reicht — wenn drei Äthyle in das Molekül des secundären Resorcins eingetreten sind — der Einfluss der Carbonylgruppe Nr. 2 im Vereine mit der ungesättigten Gruppe nicht mehr aus, um das vierte Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom Nr. 1 durch Äthyl zu ersetzen.[1] Es ist indessen noch so beweglich, dass es sich in das nunmehr stabilere secundär-tertiäre Triäthylresorcin umwandeln kann, in welcher Form dann eine weitere Äthylirung möglich ist.

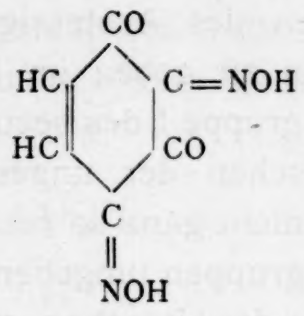
---

[1] Bekanntlich lässt sich im Desoxybenzoin auch nur ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Alkyl ersetzen. V. Meyer, Ber. *21*, 1297.

Bekanntlich ertheilte man früher dem Dinitrosoresorcin die Formel VIII,



VIII

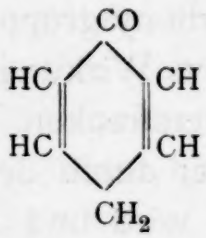


IX

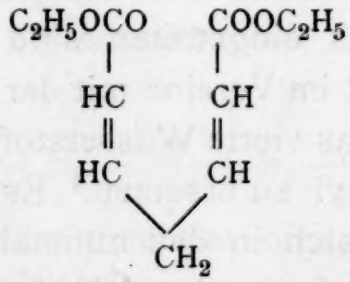
bis v. Kostanecki[1] nachwies, dass ihm die Formel IX zukommen müsse.

Nach dem oben Vorgetragenen war dieser Verlauf der Nitrosirung zu erwarten.

Es ist beabsichtigt, die Untersuchung des Glutakonsäureesters zu vervollständigen, sodann aber auch den Mechanismus der Nitrosirung von Phenolen auf Grund der gewonnenen Anhaltspunkte eingehender zu studiren. Die Bildung des Chinonoxims aus Phenol und salpetriger Säure ist vermuthlich auf die negative Wirkung der zwei ungesättigten Gruppen[2] auf das Methylen der secundären Form des Phenols



zurückzuführen. Das Studium des Homomukonsäureesters



ist vielleicht geeignet, darüber Aufschluss zu geben.

---

[1] Berl. Ber., *20*, 3133.

[2] Vergl. Ber., *32*, 668.

Experimenteller Theil.

Die Glutakonsäure wurde nach den Angaben von Conrad und seinen Mitarbeitern Guthzeit, Dressel und Bolam[1] bereitet. Durch Einwirkung von Chloroform auf Natriummalonsäureester nach den vorgeschriebenen Mengenverhältnissen erhielt ich stets 12—15 *g* Natriumdicarboxylglutakonsäureester, wobei diejenigen Mengen, welche man durch Einengen der alkoholischen Lösungen und durch Extrahiren des entstehenden Chlornatriums erhält, nicht mit eingerechnet sind. Der aus dem Natriumsalze in Freiheit gesetzte Dicarboxyglutakonsäureester wurde nach den neueren Angaben von Conrad und Bolam[2] durch Kochen mit zwölfprocentiger wässeriger Salzsäure zersetzt und die rohe Glutakonsäure unter Berücksichtigung der nöthigen Vorsichtsmassregeln isolirt. Die aus der eingeengten salzsauren Lösung erhaltene rohe Säure wurde in Äther gelöst, so lange mit kleinen Portionen von Wasser gewaschen, bis die Chlorreaction nicht mehr auftrat und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung durch Zusatz von Ligroin zur Krystallisation gebracht. Der Schmelzpunkt der Glutakonsäure, welche zu den Versuchen verwendet wurde, lag bei 137°.

Analyse der Säure:

0·1575 *g* lieferten 0·2676 *g* CO_2 und 0·0685 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_6O_4$	Gefunden
C.....	46·15	46·34
H	4·63	4·84

Durch Esterificirung der Glutakonsäure mit Schwefelsäure und Alkohol haben bereits Ruhemann und Morell[3] den Glutakonsäurediäthylester dargestellt. Sie beschreiben ihn kurz als ein Öl, das bei 236—238° siedet. Ich verwendete bei der

---

[1] Lieb. Ann., *222*, 251 (1883); Berl. Ber., *22*, 1421 (1889).

[2] Journal für prakt. Chemie, *54*, 372 (1896).

[3] Journal of the Chem. Society, *59*, 744 (1891).

Darstellung des Esters die Methode der Esterificirung mit zehnprocentiger Schwefelsäure, welche E. Fischer[1] neuerdings ausgearbeitet hat.

20 *g* Glutakonsäure, in 80 *g* Alkohol gelöst, wurden mit 8 *g* concentrirter Schwefelsäure versetzt und diese Mischung 4 bis 5 Stunden auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Dann wurde der Alkohol grösstentheils abdestillirt und der Ester durch Zusatz von Wasser ausgeschieden. Nach dem Ausäthern des Esters wurde zuerst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels durch Destillation gereinigt. Bei gewöhnlichem Drucke wird der Ester während der Destillation stets in geringem Masse zersetzt; trotzdem ist der Siedepunkt sehr constant. Ich fand denselben

unter 716 *mm* Druck bei 236—237°,
» 733 *mm* » » 239—240°.

Zur Bestimmung der physikalischen Constanten wurde der Ester indessen im Vacuum destillirt und ging unter

36—37 *mm* Druck bei 143—145° über.

Die Ausbeute bei der beschriebenen Art der Esterificirung ist eine quantitative.

Analyse:

0·2801 *g* Ester lieferten 0·5917 *g* CO_2 und 0·1886 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_{14}O_4$	Gefunden
C.....	58·02	57·62
H.....	7·60	7·55

Die Dichte des Glutakonsäureesters wurde mit dem Ostwald'schen Pyknometer bei 20° C. bestimmt. Die auf 4° C. und den luftleeren Raum bezogene Dichte beträgt:

$$d_{4^\circ}^{20^\circ} = 1{\cdot}0499.$$

[1] Ber., *28*, 3252.

Zur Bestimmung der Molecularrefraction diente Pulfrich's neues »Refractometer für Chemiker«. Aus dem gefundenen Brechungsindex für Natriumlicht:

$$n_D = 1{\cdot}44747$$

ergab sich die Molecularrefraction nach der Formel von Lorenz und Lorentz:

$$\frac{(n^2-1)m}{(n^2+2)d} = 47{\cdot}27.$$

Aus der Formel $COOC_2H_5CH=CH-CH_2-COOC_2H_5$ berechnet sich aus den Atomrefractionswerthen von Conrady die Zahl 46·87 für die Molecularrefraction. Für Glutarsäureester berechnet man die Zahl 46·21, und somit ist die Anwesenheit einer Doppelverbindung im Moleküle des Glutakonsäureesters auch auf physikalischem Wege erwiesen.

Das Moleculargewicht wurde in Benzollösung durch die Methode der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt.

Angewendet 18·54 *g* Benzol; $k = 50$.

Substanzmenge	Erniedrigung	Procentgehalt der Lösung	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
0·1297	0·203	0·7	172	
0·3663	0·551	2·0	179	
0·8145	1·202	4·4	183	186
1·4212	2·069	7·7	185	
2·1603	3·081	11·7	189	

Die Abhängigkeit des Moleculargewichtes von der Concentration wird durch die Curve Fig. 1 veranschaulicht.

Anfangs war mir bei dieser Bestimmung die Thatsache aufgefallen, dass bei grösserer Verdünnung die Werthe für das Moleculargewicht wesentlich niedriger gefunden wurden, als man sie bei einem Ester hätte erwarten können. Indessen ergaben sich beim Malonsäureester ähnliche — wenn auch

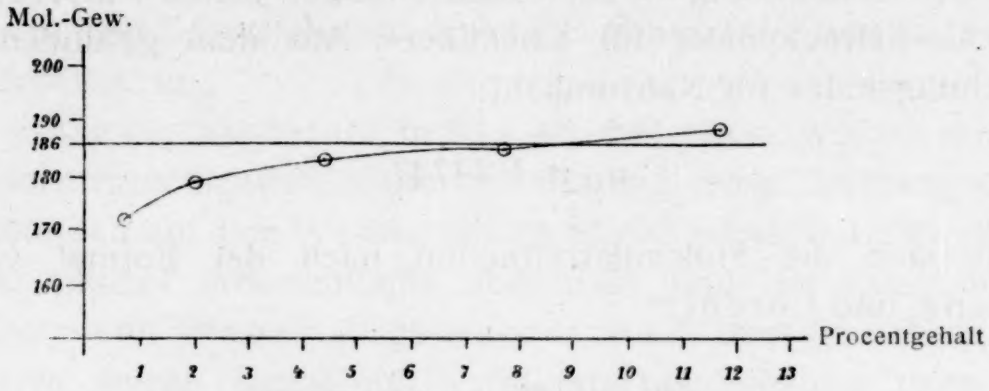


Fig. 1. Glutakonsäureester in Benzol.

nicht ganz so grosse — Abweichungen bei geringer Concentration. Herr mag. pharm. R. Zwerger hat auf meine Veranlassung eine Moleculargewichtsbestimmung von Malonester in Benzol bei möglichst gleichen Concentrationen, wie sie früher beim Glutakonsäureester herrschten, vorgenommen. Folgende Resultate ergeben sich aus seinen Beobachtungen:

Angewendet 19·82 *g* Benzol.

Substanzmenge	Erniedrigung	Procentgehalt der Lösung	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
0·1498	0·250	0·8	151	160
0·3812	0·625	2·0	154	
0·9094	1·460	4·6	157	
1·6494	2·570	8·3	162	

Aus diesen Werthen ergibt sich die Curve:

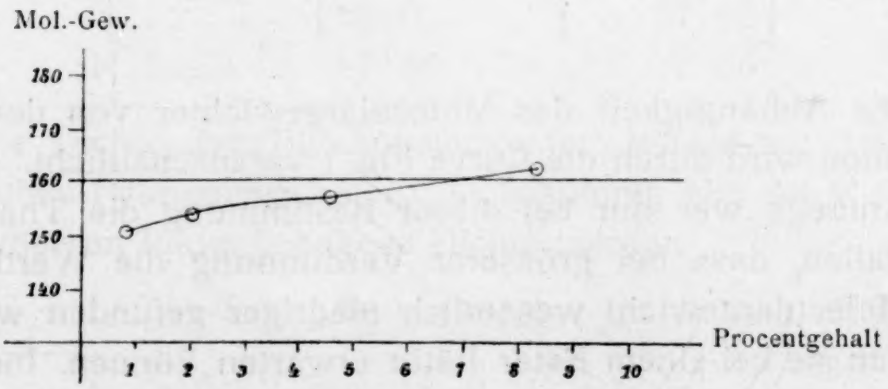


Fig. 2. Malonsäureester in Benzol.

Der Glutakonsäureester ist eine farblose Flüssigkeit, welche neben dem angenehmen Estergeruch stets noch einen scharfen kratzenden Geruch erkennen lässt. Von den gebräuchlichsten organischen Solventien wird er sehr leicht, von Wasser sehr schwer aufgenommen. Wässerige Natronlauge löst Glutakonsäureester in der Kälte kaum, in der Wärme allmälig, indem die Flüssigkeit eine schwach gelbe Färbung annimmt; hierbei tritt Verseifung ein, denn auf Zusatz von Säure fiel kein Ester mehr aus. In Soda ist er auch beim Erwärmen nicht merklich löslich. — Bemerkenswerth ist das Verhalten des Glutakonsäureesters einer alkoholischen Natriumäthylatlösung gegenüber. Er wird von derselben sofort unter intensiver Gelbfärbung gelöst. Diese Lösung trübt sich beim Stehen in der Kälte nach einer Weile, und alsbald scheidet sich ein farbloses Natriumsalz ab. Erwärmt man aber die Lösung ein wenig, so findet die Trübung und Ausscheidung des Natriumsalzes in viel kürzerer Zeit statt, während die gelbe Farbe verblasst. Das Natriumsalz wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und angesäuert. Da kein Glutakonsäureester mehr entsteht, so ist derselbe auch bei diesen Reactionen verseift worden. Setzt man aber zu einer frisch hergestellten Lösung des Esters in alkoholischem Natriumäthylat sofort einen Überschuss von absolutem Äther, so trübt sich die Flüssigkeit, und in kurzer Zeit scheidet sich ein gelbes Natriumsalz ab, das sich beim längeren Stehen dunkel färbt. Es wurde abgesaugt und mit Äther tüchtig gewaschen. Da, wo es mit der Luft in Berührung kam, zerfloss es sofort unter Dunkelfärbung. Im Inneren aber blieb es unzersetzt und zeigte nach wie vor seine gelbe Farbe. Als dies Natriumsalz in Wasser gelöst wurde, entstand nur eine geringe Trübung; beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure schied sich indessen eine reichliche Menge Glutakonsäureester ab. Es lag also ein Natriumsalz des Glutakonesters, vermuthlich

$$COOC_2H_5—CH=CH—CHNa—COOC_2H_5,$$

vor. Dieses Salz bildet sich auch bei folgendem Versuche, der entscheidend für die chemische Eigenart des Glutakonsäureesters ist: Einige Schnitzel metallisches Natrium wurden mit wenigen Cubikcentimetern reinen Äthers übergossen, welcher

so trocken war, dass eine Gasentwicklung nicht stattfand. Als aber frisch destillirter Glutakonester zugefügt wurde, begann sofort eine lebhafte und andauernde Wasserstoffentwicklung. Allmälig bildet sich um das Natrium eine leichte voluminöse Salzmasse. Auch wenn man in frisch destillirten Glutakonsäureester Natrium einträgt, beginnt sofort eine Entwicklung von Wasserstoff. Dabei färbt sich die Flüssigkeit um das Natrium herum gelb. Vermuthlich wird ein Theil des Glutakonsäureesters bei dieser Reaction reducirt.

Gegen Permanganatlösung ist der Glutakonsäureester höchst unbeständig. Eine Lösung von frisch destillirtem oder schon einige Zeit aufbewahrtem Glutakonsäureester in Alkohol oder Äther nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid in ätherischer Lösung keine charakteristische Farbe an. Als der Ester in alkoholischem Natriumalkoholat gelöst und kurz darauf mit verdünnter Schwefelsäure aus dieser Lösung wieder abgeschieden wurde, erhielt ich ein einziges Mal bei sehr reinem Ester auf Zusatz von Eisenchlorid eine intensive rothviolette Färbung. Als der Versuch später mit weniger reinem Ester mehrmals wiederholt und einmal mit genügend, dann mit einem Überschusse von verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde, gelang er nicht wieder. Über diese Reaction soll entschieden werden, wenn ich wieder über absolut reinen Ester verfüge.

Methylirung des Glutakonsäureesters.

Versetzt man geringe Mengen von Glutakonsäureester mit Natriumalkoholat, so tritt sofort die besprochene intensive Gelbfärbung auf. Eine merkliche Wärmeentwicklung findet indessen ebenso wenig statt, wie beim Mischen von Jodmethyl mit Natriumalkoholat. Gibt man aber alle drei Ingredienzien zusammen, so findet nach sehr kurzer Zeit eine so starke Entwicklung von Wärme statt, dass ein heftiges Aufsieden erfolgt. Unmittelbar nach dem Aufhören des Siedens ist die Flüssigkeit neutral und die gelbe Farbe sehr stark verblasst.

Diese Reaction wurde dazu benützt, um eine und noch eine Methylgruppe in den Glutakonsäureester einzuführen; indessen konnte bis jetzt nur die Dimethylglutakonsäure in ganz reinem Zustande isolirt werden.

Monomethylglutakonsäure.

3·7 *g* Glutaconsäureester (1 Molekül) wurde in dem gleichen Volumen absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0·46 *g* Natrium (1 Atom) in 5 cm^3 absolutem Alkohol versetzt. Es trat eine intensive Goldgelbfärbung ein. Zu dieser Lösung, welche mit einem Rückflusskühler in Verbindung stand, fügte ich 3·5 *g* Jodmethyl (1·2 Molekül) auf einmal zu. Nach kurzer Zeit tritt Erwärmung, Aufsieden und als Folge davon Trübung ein, indem sich Jodnatrium ausscheidet. Die intensiv gelbe Färbung nimmt mit fortschreitender Reaction immer mehr ab. Nachdem noch ungefähr eine Viertelstunde unter Rückfluss gekocht worden war, zeigte die Reactionsflüssigkeit neutrale Reaction. Nun wurde der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt und das Reactionsproduct durch Zusatz von Wasser abgeschieden. Dasselbe war ein schweres Öl von angenehmem erfrischenden Geruche. Ohne ihn zu reinigen, wurde dieser Ester nach dem Ausäthern sofort mit alkoholischem Kali verseift. Die in üblicher Weise isolirte Säure war zuerst ölig und wurde erst nach längerem Stehen fest. Wahrscheinlich liegt hier ein Gemisch von mehreren Säuren vor. Ausser unveränderter und dimethylirter Glutakonsäure könnten noch eine ganze Anzahl stereoisomerer Monomethylglutakonsäuren das Gemisch zusammensetzen. Eine genaue Trennung wurde wegen der verhältnissmässig geringen Menge Reactionsproduct nicht ausgeführt, eine hochpercentige Fraction der Monomethylglutakonsäure aber in folgender Weise erhalten.

Während sich Glutakonsäure und Dimethylglutakonsäure in Benzol nur sehr schwer lösen, wird Monomethylglutakonsäure leichter von demselben aufgenommen. Als das Säuregemisch mit Benzol mehrmals ausgekocht wurde, krystallisirten aus letzterem längliche Blättchen aus, welche indessen keinen constanten Schmelzpunkt zeigten. Sie fingen bei 118° an zu sintern, waren bei 126° zum grössten Theil, bei 130° vollständig geschmolzen. Diese Erscheinung deutete bereits auf ein Gemisch mehrerer Körper hin, und diese Vermuthung wurde bestätigt durch die Analyse:

0·1653 *g* Substanz lieferten 0·3093 *g* CO_2 und 0·0838 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für Monomethylglutaconsäure	Gefunden
C	49·97	51·03
H	5·61	5·64

Titration mit Barytwasser:

0·031 *g* Säure erforderten 2·1 *cm*³ Barytwasser.

Für Monomethylglutakonsäure berechneten sich 0·0368 *g* BaO_2H_2 = 2·15 *cm*³.

Für Glutakonsäure berechneten sich 0·0377 *g* BaO_2H_2 = 2·38 *cm*³.

Für Dimethylglutakonsäure berechnen sich 0·0292 *g* BaO_2H_2 = 1·96 *cm*³.

Aus diesen Resultaten müsste man schliessen, dass ein Gemisch von Monomethyl- und Dimethylglutakonsäure vorlag. Es liess sich übrigens auch direct beweisen, dass in dem Producte der Einwirkung von Jodmethyl und Natriumalkoholat, nach dem oben verwendeten Verhältniss, auf Glutakonsäureester, Dimethylglutakonsäure vorhanden ist, indem es gelang, dieselbe in reinem Zustande daraus abzuscheiden. Da die Methylirung des Glutakonsäureesters, wie oben ausgeführt, geradezu stürmisch verläuft, so war es vorauszusehen, dass es kaum möglich sein würde, dieselbe auf der ersten Stufe festzuhalten. Vielleicht gelingt es später, bei variirten Versuchsbedingungen, reine Monomethylglutakonsaure abzuscheiden. Dieselbe soll dann mit der Monomethylglutakonsäure,[1] welche aus dem Natriumsalz des Dicarboxyglutakonsäureesters durch Einwirkung von Jodmethyl etc. erhalten wurde, verglichen werden.

Dimethylglutakonsäure.

Je 3·7 *g* Glutakonsäureester (1 Molekül) wurden in 5 *cm*³ absolutem Alkohol gelöst, mit 0·46 *g* Natrium (2 Atome) in

[1] Lieb. Ann., *222*, 258.

5 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und mit 3·4 g 2 Jodmethyl (2 Moleküle) versetzt. Die Erscheinungen der Einwirkung sind bereits früher beschrieben; es wurde circa eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht, dann zuerst der Ester, später die Säure in der üblichen Weise abgeschieden. Die Säure wurde zuerst als Öl erhalten, welches viel schneller erstarrte als die rohe Monomethylglutakonsäure. Das zum grössten Theil erstarrte Product wurde auf Thon gestrichen und die weisse Krystallmasse alsdann mit Toluol ausgekocht. Ein Theil ging in Lösung und krystallisirte aus Toluol wieder heraus; ein anderer Theil war in Toluol unlöslich.

A. Untersuchung der in Toluol löslichen Säure.

Die aus der Toluollösung ausfallenden schneeweissen Krystallaggregate wurden theils so untersucht, theils analysirt, nachdem sie noch aus Toluol oder Wasser umkrystallisirt worden waren.

I. 0·1378 g Substanz lieferten 0·2713 g CO_2 und 0·0761 g H_2O (einmal aus Toluol krystallisirt).
II. 0·1392 g Substanz lieferten 0·2700 g CO_2 und 0.0811 g H_2O (zweimal aus Toluol krystallisirt).
III. 0·1592 g Substanz lieferten 0·3100 g CO_2 und 0·0911 g H_2O (zweimal aus Wasser krystallisirt).

In 100 Theilen:

	Berechnet für Dimethylglutakonsäure	Gefunden		
		I	II	III
C.....	53·13	53·69	52·90	53·11
H.....	6·39	6·19	6·53	6·42

Eine Titration mit zehntelnormalem Barytwasser gab Resultate, welche ebenfalls sehr genau auf Dimethylglutakonsäure stimmten:

0·1248 g Säure erforderten 7·8 cm^3 Barytlösung (nach Bernsteinsäure gestellt) Berechnet 7·9 cm^3 für Dimethylglutakonsäure.

Die Reaction ist also nach folgenden Gleichungen verlaufen:

1. $COOC_2H_5.CH=CH.CHNa.COOC_2H_5+JCH_3=$
$NaJ+COOC_2H_5.CH:CH.CH(CH_3).COOC_2H_5$

2. $COOC_2H_5.CH:CH\,C(CH_3)Na.COOC_2H_5+JCH_3=$
$NaJ+COOC_2H_5.CH:CH.C(CH_3)_2COOC_2H_5.$

Eigenthümlich ist das Verhalten der Dimethylglutakonsäure beim Erhitzen. Nach dreimaligem Umkrystallisiren bot die Erscheinung des Schmelzens dasselbe Bild. Bei 123° beginnt die Substanz zu sintern und bei 126° zu schmelzen. Bei 129—130° findet die Hauptschmelzung statt, aber die geschmolzene Masse ist noch nicht klar und durchsichtig, sondern opak getrübt. Auch beim längeren Verweilen bei 129 bis 130° wurde das geschmolzene Tröpfchen nicht klar. Vielmehr bedurfte es einer Steigerung der Temperatur auf mindestens 132—133°, um eine ganz durchsichtige Flüssigkeit zu erhalten.

Am zweckmässigsten krystallisirt man die Dimethylglutakonsäure aus Wasser, in welchem sie besonders in der Wärme leicht löslich ist, um. Beim Stehenlassen, am besten über Schwefelsäure, krystallisirt die Dimethylglutakonsäure in schönen schneeweissen Krystallen aus. Sie ist in kaltem Äther, Alkohol und Eisessig leicht löslich. Von Benzol, Toluol, Chloroform und Petroläther wird sie in der Kälte schwer, respective kaum, in der Wärme etwas leichter aufgenommen. Beim Erkalten dieser Lösungen scheiden sie die Säure meistens krystallisirt wieder ab. Von freier salpetriger Säure wird die Dimethylglutakonsäure nicht verändert.

Um die Constitution dieser dimethylirten Säure festzustellen, wurde sie der

Oxydation mit Kaliumpermanganat

unterworfen. Reiner Glutakonsäureester wurde mit etwas mehr als 2 Mol-Jodmethyl und Natriumalkoholat methylirt und 5·5 *g* des so erhaltenen Dimethylglutakonsäureesters mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die in üblicher Weise abgeschiedene Säure wurde sofort zur Oxydation verwendet. Nachdem sie in circa 30 cm^3 Wasser gelöst worden war, wurde noch so viel Schwefelsäure zugegeben als nothwendig war, um alles Alkali

des Permanganats in saures Sulfat zu verwandeln. Die so verbreitete Reactionsflüssigkeit wurde mit der Turbine durchgerührt und durch Kühlen mit Wasser stets auf Zimmertemperatur gehalten; dann tropfte eine dreiprocentige Permanganatlösung ein. Jeder Tropfen erzeugte eine geringe Gasentwicklung, welche von entweichender Kohlensäure herrührte. Als etwas mehr Permanganatlösung, als 5 Atomen Sauerstoff entspricht, zugeflossen war, blieb die Flüssigkeit dauernd roth. Nun wurde der Überschuss von Oxydationsmittel durch etwas Bisulfit zerstört, vom Braunstein abgesaugt, letzterer zweimal mit Wasser ausgekocht, diese Filtrate mit dem Hauptfiltrat vereinigt, alkalisch gemacht und wieder filtrirt. Diese schwach alkalische Lösung wurde ausgeäthert, nahezu neutralisirt, ziemlich stark eingedampft und dann mit einem Überschusse von Schwefelsäure angesäuert. Von dem ausscheidenden Kaliumsulfat saugt man scharf ab, wäscht es mit Äther aus, welchen man sodann dazu benützt, die saure Flüssigkeit mehrmals auszuäthern. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung destillirt man das Lösungsmittel ab und erhält das Oxydationsproduct als ein bräunlich gefärbtes Öl, welches bald reichlich Krystalle abscheidet. Nach mehrwöchentlichem Stehen wurde es auf Thon gestrichen, um anhaftendes Öl zu entfernen. Die farblose Krystallmasse wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus Äther gereinigt. So entstanden grosse durchsichtige Krystalle, welche sich bei 182° lebhaft zersetzten. Die Analyse derselben ergab Werthe, welche auf Dimethylmalonsäure stimmten.

0·124 *g* Substanz lieferten 0·2064 *g* CO_2 und 0·069 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(CH_3)_2C(COOH)_2$	Gefunden
C.....	45·43	45·40
H.....	6·12	6·24

Die Oxydation der Dimethylglutakonsäure war also im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$(CH_3)_2C\begin{cases}CH=CH-COOH\\COOH\end{cases}+O_5=$$

$$(CH_3)_2C\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}+2CO_2+H_2O.$$

Der Vergleich dieser durch Oxydation erhaltenen Dimethylmalonsäure mit solcher, welche aus Malonsäureester durch Einwirkung von 2 Molekülen Natriumalkoholat und Jodmethyl erhalten wurde, ergab vollständige Übereinstimmung beider Präparate von verschiedener Provenienz. Um möglichst gleichartiges Material zu gewinnen, wurde die Dimethylmalonsäure aus Malonester vor der Analyse nur einmal aus Äther umkrystallisirt.

0·1692 *g* Substanz lieferten 0·2816 *g* CO_2 und 0·094 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(CH_3)_2C(COOH)_2$	Gefunden
C.....	45·43	45·39
H.....	6·12	6·23

Die Krystalle der Dimethylmalonsäure aus Malonester waren denjenigen, welche aus dem Oxydationsproducte erhalten worden waren, durchaus gleich und zersetzten sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Äther ebenfalls bei 182°. Durch öfteres Umkrystallisiren steigt der Zersetzungspunkt auf 186 bis 187°. Erhitzt man Proben der Säuren verschiedener Provenienz im Röhrchen, so tritt bei beiden derselbe intensive Geruch nach Isobuttersäure auf. Kurz, in allen Eigenschaften glichen sich die Dimethylmalonsäure aus Malonester und diejenige, welche aus den Oxydationsproducten der Dimethylglutakonsäure erhalten worden war. Damit kann ein Zweifel über die Constitution der dimethylirten Glutakonsäure kaum noch bestehen.

B. Die Untersuchung des in Toluol unlöslichen Productes

der Methylirung des Glutakonsäureesters mit 2 Molekülen Jodmethyl und Natriumalkoholat konnte noch nicht abgeschlossen

werden, weil mir dasselbe bis jetzt nur in geringer Menge und nicht genügend gereinigt zur Verfügung stand. Es wurde in Wasser gelöst und dunstete, ohne zu krystallisiren, zu einer collodiumartigen Masse ein, die sich zu einem weissen Pulver zerreiben liess. Es schmolz unter Zersetzung bei 171—172°, nachdem schon bei 160° geringe Zersetzung zu bemerken ist. Die Analyse ergab folgende Werthe:

0·1614 *g* Substanz lieferten 0·2873 *g* CO_2 und 0·0757 *g* H_2O,

woraus sich die Werthe C = 48·55% und H = 5·26% berechnen. Das zur Analyse verwendete Präparat war indessen nicht genügend rein. Gegen Permanganat erwies es sich als beständig, und von sonstigen Eigenschaften ist zu bemerken, dass es in kaltem Äther ziemlich schwer, in kaltem Benzol schwer löslich ist. Leicht löst es sich in kaltem Aceton und heissem Eisessig, fiel indessen aus seinen Lösungen bis jetzt nie krystallisirt, sondern stets amorph aus. Ich enthalte mich, eine Vermuthung über die Constitution der Verbindung zu äussern, bis sie genauer studirt ist.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Glutakonsäureester.

2·72 *g* Glutakonsäureester wurde mit einer Lösung von 0·46 *g* Na in 10 cm^3 absolutem Alkohol gelöst. In die mit Eis gekühlte gelbe Flüssigkeit wurde so lange salpetrige Säure eingeleitet, bis die alkalische Reaction verschwunden, die saure eingetreten war. Beim Eingiessen in Wasser schied sich ein schweres Öl ab, von dem abgegossen wurde. Nachdem es mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen worden war, wurde getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein schwach gefärbtes Öl, das über Nacht im Exsiccator erstarrte. Aus der wässerigen Flüssigkeit lässt sich noch eine geringe Menge des Reactionsproductes durch Ausäthern gewinnen. Der Körper erwies sich als stickstoffhaltig, wurde auf Thon gestrichen, mit etwas Äther gewaschen und aus Ligroin umkrystallisirt. Die Analyse stimmte auf Isonitrosoglutakonsäureester.

0·0996 *g* Substanz lieferten 0·1826 *g* CO_2 und 0·0587 *g* H_2O.
0·1224 *g* Substanz lieferten bei 18·5° C. und 736 *mm* Druck 7·2 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_{13}NO_5$	Gefunden
C.....	50·19	50·00
H.....	6·10	6·60
N	6·53	6·58

Somit verhält sich der Glutakonester gegen salpetrige Säure wie Acetessigester und Malonester, indem folgende Reaction eintritt:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5.CH=CH \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\Big\rangle CH_2 + ONOH =$$

$$H_2O + \begin{matrix} COOC_2H_5.CH=CH \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\Big\rangle C=N.OH.$$

Der Isonitrosoglutakonsäureester krystallisirt aus Ligroin oder einer Mischung von 18 cm^3 Ligroin und 2 cm^3 Benzol in weissen Nädelchen, welche Anfangs bei 73—76°, nach dreimaligem Umkrystallisiren aber constant bei 81—83° schmolzen. Die Verbindung ist in Benzol, Chloroform und Aceton bereits in der Kälte sehr leicht löslich. Eisessig löst in der Kälte ziemlich leicht, in der Wärme sehr leicht auf; Alkohol verhält sich ähnlich, nur dass er in der Kälte etwas weniger auflöst. Kaltes Ligroin nimmt nur sehr wenig, heisses mehr, aber auch nicht sehr viel auf.

Der Isonitrosoglutakonsäureester ist stark sauer. Er zersetzt Sodalösung leicht unter Kohlensäureentwicklung und löst sich in Alkali mit intensiv gelber Farbe auf, welche beim Kochen nicht verschwindet. In kalter concentrirter Salzsäure löst er sich nicht, in heisser leicht auf. Auf Fehling'sche Lösung wirkt der Nitrosoester stark reducirend ein.

Diese interessante Verbindung soll noch eingehend studirt werden.

Einwirkung von Diazoniumchlorid auf Glutakonsäureester.

Eine Diazoniumchloridlösung aus 1·4 *g* Anilin (1 Molekül) wurde nach der Vorschrift von Gattermann[1] hergestellt. Anderseits löste ich 2·8 *g* Glutakonsäureester (1 Molekül) in 50 cm^3 Alkohol, welcher 0·35 *g* Natrium (1 Atom) gelöst enthielt. Unmittelbar nach der Bereitung wurden die beiden gut gekühlten Lösungen zusammengegossen. Sofort tritt eine intensive Rothfärbung auf, als Zeichen dafür, dass eine Kuppelung stattfindet. Die in der Lösung enthaltene überschüssige Salzsäure wurde durch Zusatz einer concentrirten Natriumacetatlösung entfernt, nach halbstündigem Stehen das Reactionsproduct mit Wasser abgeschieden und ausgeäthert. Die getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein zähflüssiges rothes Öl, welchem noch der Geruch nach Glutakonsäureester anhaftete. Da es auch beim längeren Verweilen im Exsiccator nicht fest werden wollte, so wurde es verseift. Kocht man das Öl mit alkoholischem Kali einige Zeit unter Rückfluss, so wird die Reactionsflüssigkeit immer dunkler, und es scheidet sich allmälig ein festes Kaliumsalz ab. Nachdem eine halbe Stunde erhitzt worden war, wurde mit Wasser verdünnt und die Flüssigkeit ausgeäthert. Nachdem der Äther aus der Lösung abgeblasen worden war, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich braungelbe Flocken abschieden. Diese werden abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Aus 2·8 *g* Glutakonsäureester entstanden 2·8 *g* Rohproduct, das zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Die Analyse dieses Körpers wird durch die plötzlich eintretende Zersetzung der Substanz erschwert.

0·1672 *g* Substanz lieferten 0·3433 *g* CO_2 und 0·0655 *g* H_2O (Bajonettrohr).

I. 0·1800 *g* Substanz lieferten bei 734 *mm* Druck und 17° C. 18·8 cm^3 Stickstoff.

II. 0·1476 *g* Substanz lieferten bei 736 *mm* Druck und 17° C. 15 cm^3 Stickstoff.

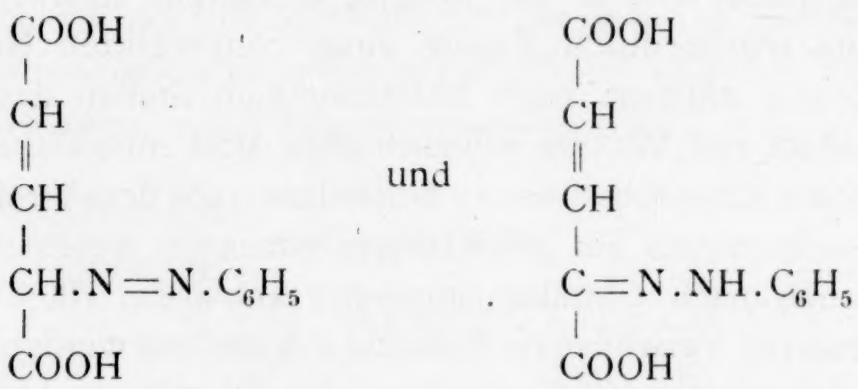
---

[1] Berl. Ber., *30*, 51.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4N_2$	Gefunden I	Gefunden II
C.....	56·37	56·00	—
H.....	4·31	4·39	—
N.....	11·99	11·72	11·4

Diese Werthe stimmen auf die tautomeren Formeln:



Azoformel. Hydrazonformel.

Welche von beiden Formeln der Verbindung zukommt, ist noch nicht mit Sicherheit entschieden.

Die Phenylazoglutakonsäure krystallisirt aus Eisessig in gelben lanzettförmigen Nädelchen, welche sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 162·5° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen. In Benzol und Chloroform ist sie sowohl in der Kälte, wie in der Wärme schwer löslich, in Petroläther unlöslich. Eisessig und Aceton nehmen bei Zimmertemperatur nur wenig, beim Erwärmen mehr auf. In Äther ist sie selbst in der Wärme ziemlich schwer löslich; kalter Alkohol löst eine mässige Menge, heisser viel Diazosäure auf. — Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit dunkelrothgelber Farbe auf. Auf Zusatz eines Tropfens Bichromatlösung macht sich eine vorübergehende intensive Gelbfärbung bemerkbar, offenbar von einem Reductionsvorgange herrührend. Auf Zusatz von Eisenchlorid und Natriumnitrit findet keine Farbenveränderung, sondern nur Trübung statt.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung unter Gasentwicklung und Abscheidung von Kohle. Es destillirt dabei ein basisches Öl.

Esterificirung der Phenylazoglutakonsäure.

In der Hoffnung, den bei der Kuppelung von Glutakonsäureester mit Diazobenzolchlorid entstehenden Ester in fester Form zu erhalten, wurde die Diazosäure mit zehnprocentiger alkoholischer Schwefelsäure esterificirt.

3 *g* krystallisirte Diazosäure wurden mit einer Lösung von 1·8 *g* concentrirter Schwefelsäure in 18 *g* absolutem Alkohol so lange auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht, bis Lösung eingetreten war. Zu dieser heissen Lösung wurde in kleinen Portionen so lange Wasser gegeben, bis die Trübung bleibend zu werden begann. Es krystallisirt dann ein Product aus, welches aus verdünntem Alkohol (1:2) so lange umkrystallisirt wurde, bis der Zersetzungspunkt bei 153° constant war. Die Analyse stimmte auf die Formel einer Estersäure.

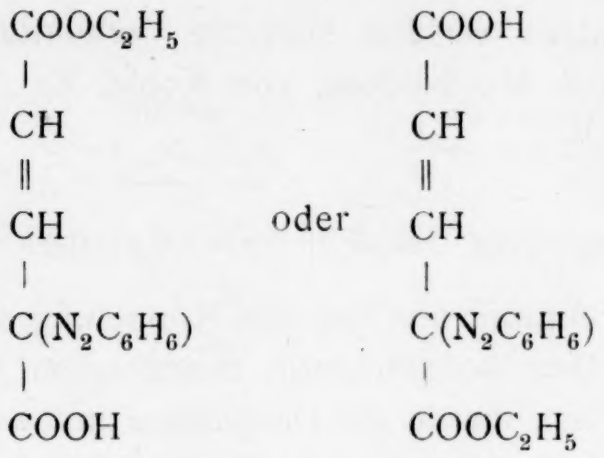
I. 0·1395 *g* Substanz lieferten 0·301 *g* CO_2 und 0·0733 *g* H_2O (Bajonettrohr).

II. 0.0906 *g* Substanz lieferten 0·1987 *g* CO_2 und 0·0486 *g* H_2O (Bajonettrohr).
0·1243 *g* Substanz lieferten bei 742 *mm* Druck und 15° C. 12 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_8N_2 \langle \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOH \end{matrix}$	Gefunden I	Gefunden II
C	59·49	58·85	59·81
H	5·39	5·89	6·01
N	10·71	10·77	

Auch diese Substanz war dadurch, dass sie sich plötzlich zersetzt, schwer zu analysiren. Auch hier ist die engere Wahl zwischen den beiden möglichen Formeln:



noch nicht entschieden.

Der Phenylazoglutakonsäuremonoäthylester löst sich bereits in kalter Sodasolution leicht auf. Aus verdünntem Alkohol (1:2) krystallisirt er in hellgelben Nädelchen, welche nach einmaliger Krystallisation bei 140° zu sintern anfingen, bei 144 bis 145° schmolzen und sich im Schmelzen zersetzten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren begann das Sintern bei 145° und die plötzliche lebhafte Zersetzung fand bei 152—153° statt. Die Verbindung wird von kaltem Alkohol bereits leicht gelöst, auch Äther und Chloroform nahmen sie sehr leicht auf. In Ligroin und Benzol ist sie sowohl in der Kälte wie in der Wärme schwer löslich. Kalter Eisessig löst eine mässige Menge, heisser mehr auf.

In concentrirter Schwefelsäure ist die Estersäure mit rothgelber Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine Trübung, welche sich bald in gelbe Flocken auflöst. Zusatz von Bichromat-, Eisenchlorid- oder Nitritlösungen erzeugt eine vorübergehende Blaufärbung, welche bei Eisenchlorid und Nitrit bald in schmutziggrün übergeht.

Durch Condensation molekularer Mengen von Glutakonsäureester und Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumalkoholat wurde ein Körper erhalten, welcher, der Analyse nach zu urtheilen, kein einfaches Condensationsproduct zu sein scheint. Jedenfalls bedarf es einer grösseren Menge Materials, als mir bis jetzt zur Verfügung stand, um seine chemische Natur aufzuklären.

Als Acetaldehyd und Glutakonsäureester im Verhältniss von 1 Molekül zu 2 Molekülen gemischt und mit etwas

Dimethylamin versetzt wurden, traten die äusseren Erscheinungen der Knoevenagel'schen Condensation auf.

Da das Product im Laufe mehrerer Tage nicht fest werden wollte, wurde es mit alkoholischem Kali verseift, aber die so erhaltene Säure konnte noch nicht genügend gereinigt und noch nicht in ausreichender Menge beschafft werden, und deshalb bleibt auch ihre Aufklärung einer späteren Publication vorbehalten.

Isomerien in der Cinchoningruppe

von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1899.)

Im Laufe der letzten Jahre sind aus dem Cinchonin nicht weniger wie 15 mit ihm isomere Alkaloide dadurch dargestellt worden, dass es mit starken Säuren erhitzt oder mit Halogenwasserstoff additionell verbunden und dieser dann wieder abgespalten worden ist.

Sollten diese Basen, wie aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich ist, optische Stereoisomere des Cinchonins sein, so ist die Existenz von 16 isomeren Formen mit der Constitution des Cinchonins unvereinbar, wie sie gegenwärtig anzunehmen ist. Nach dieser sind 3 asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, demnach 8 optische und 4 racemische Isomere möglich. Nimmt man weiter an, dass einige dieser Basen structurell mit dem Cinchonicin (Cinchotoxin) identisch, also Ketoformen mit bloss 2 assymmetrischen Kohlenstoffatomen wären, so kämen noch 4 weitere optisch active und 2 racemische Formen hinzu. Im Ganzen wären dann 12 active und 6 racemische Formen möglich, während mit dem Cinchonicin, das wahrscheinlich identisch mit dem Cinchotoxin von v. Miller und Rhode ist, 17 isomere und durchwegs optisch active Formen beschrieben worden sind.[1] Dabei ist keine

---

[1] O. Hesse nimmt (Liebig's Ann., 276, 89) an, dass wenn im Cinchonin, Cinchonidin, Chinin und Chinidin je 2 assymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, für jedes der genannten Alkaloide 16 isomere Formen existiren können, was mir mit unseren Vorstellungen über optische Isomerie unvereinbar erscheint. Dasselbe nehmen E. Jungfleisch und Léger an (Les Alcaloïdes des Quinquinas, p. 242).

Rücksicht darauf genommen, dass möglicherweise auch das Cinchonidin und einzelne aus diesem durch Umlagerung dargestellte Basen auch stereoisomere Formen des Cinchonins sein könnten.

Gelegentlich anderer Untersuchungen haben sich Anhaltspunkte dafür ergeben, dass einige der beschriebenen Isomeren keine chemischen Individuen sind, sondern zusammenfallen, und dies hat Veranlassung geboten, auch die übrigen auf ihre Existenzberechtigung zu überprüfen.

Von den 15 früher erwähnten Basen sind wie schon aus den veröffentlichten Eigenschaften hervorgeht, das α- und β-Isocinchonin von Hesse (Cinchonilin und Cinchonigin von Jungfleisch und Léger), das δ-Cinchonin von Jungfleisch und Léger, das ε-Cinchonin und Tautocinchonin von v. Cordier von einander und vom Cinchonin bestimmt verschieden und als selbständige Individuen aufrechtzuhalten. Das Apocinchonin, sowie das Apoiso- und das Isoapocinchonin von Hesse fallen aber mit dem Allocinchonin (früher Pseudocinchonin) von Lippmann und Fleissner zusammen, welches das sechste, mit dem Cinchonin das siebente Isomere ist.

Das Pseudocinchonin von Hesse ist, wie Herr v. Arlt festgestellt hat,[1] überhaupt kein Isomeres des Cinchonins, sondern nichts anderes als Cinchotin (Hydrocinchonin von Hesse), welches bekanntlich dem käuflichen Cinchonin stets beigemischt ist. Wahrscheinlich gilt dies auch vom Cinchonifin von Jungfleisch und Léger.

Das Diapocinchonin von Hesse ist, wie es schon Jungfleisch und Léger behauptet[2] haben, Hesse[3] später aber wieder bestritten hat, ein Gemisch verschiedener Basen, in welchen α- und β-Isocinchonin mit Bestimmtheit nachgewiesen werden konnten. Das Homocinchonin von Hesse ist im Wesentlichen Cinchonin, welchem es in Wirklichkeit noch viel ähnlicher ist, als schon aus den Angaben von Hesse hervorgeht.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1899.

[2] Compt. rend., 114, 1192.

[3] Liebig's Ann., 276, 118.

Das β- und γ-Cinchonin von Pum[1] endlich habe ich bei Wiederholung seiner Versuche nicht erhalten, sondern dafür Allocinchonin. Vermuthlich sind die von Pum beschriebenen Basen Gemische von Cinchonin und einer zweiten, bisher nicht beschriebenen Base gewesen, welche neben Allocinchonin entsteht. Diese ist ein neues Isomeres des Cinchonins und soll bei einer späteren Gelegenheit beschrieben werden.

Über das Dicinchonin, welches Hesse[2] aus den Mutterlaugen von der Fabrication des Chininsulfates abgeschieden hat, fehlen mir Erfarungen. Nach der Beschreibung von Hesse könnte es α-Isocinchonin sein; ist es aber ein selbständiges Individuum, dann liegt noch immer nicht der geringste Anhaltspunkt vor, dass es gerade zum Cinchonin in irgend welcher näheren Bestimmung steht.

α- und β-Isocinchonin.

Zu den bekannten auffallenden Unterschieden dieser zwei im Gegensatz zum Cinchonin in Äther sehr leicht löslichen Basen sei noch der zugefügt, dass das Bisulfat des α-Isocinchonins in Wasser und Alkohol spielend leicht löslich ist und nicht krystallisirt, das des β-Isocinchonins dagegen, nach der Formel $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4 + 4^1/_2Aq$ zusammengesetzt, in Wasser zwar auch ziemlich leicht, in Alkohol aber fast unlöslich ist und in zugespitzten weissen Prismen sehr leicht krystallisirt.

Beide Basen krystallisiren aus trockenem alkoholfreien Äther sehr leicht, die α-Verbindung in grossen, dicken, flächenreichen Tafeln, die β- in langgestreckten Prismen. Aus wasser- oder alkoholhältigem Äther bleiben beide in Form schwer krystallisirender Syrupe zurück.

Man unterscheidet beide am sichersten an der verschiedenen Löslichkeit ihrer sauren Jodhydrate, von denen das der α-Base in kaltem Wasser sehr schwer, das der α-Verbindung sehr leicht löslich ist. Auch die Trennung beider Basen geht in Form der Jodhydrate sehr leicht, auf welche Verhältnisse schon von Hesse aufmerksam gemacht worden ist.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1892, 683 und 689.

[2] Liebig's Ann. 276, 119.

Das δ-Cinchonin, welches von Jungfleisch und Léger,[1] sowie später von v. Cordier[2] durch Zerlegung des Hydrobromcinchonins gewonnen, und von v. Arlt[3] unter den Producten der Einwirkung von Salzsäure auf Cinchonin aufgefunden worden ist, sowie das ε-Cinchonin, das v. Cordier ebenfalls aus Hydrobromcinchonin gewonnen hat, haben untereinander und mit dem β-Isocinchonin äusserlich so viel Ähnlichkeit, dass Verwechslungen nicht unmöglich sind. Sie sind aber alle drei durch sehr verschiedenes Drehungsvermögen charakterisirt, und das δ- und ε-Cinchonin sind in Äther viel schwieriger löslich als β-Cinchonin und schmelzen viel höher wie dieses. δ- und ε-Cinchonin sind sicher nur durch ihr sehr verschiedenes optisches Verhalten auseinanderzuhalten.

In folgender Tabelle sind die Daten gesammelt, welche zur Erkennung der vier Basen am wichtigsten sind:

		Löslichkeit in		In Wasser ist das		$(\alpha)_D$ in Alkohol für $p=3$, $t=20$
	F. P.	Alkohol	Äther	Chlorhydrat (Base+HCl)	Jodhydrat (Base+2 HJ)	
α-Isocinchonin	127	sehr leicht	leicht	leicht löslich	sehr schwer löslich	+53°
β-Isocinchonin	127	»	»	schwierig	sehr leicht löslich	−60°
δ-Cinchonin..	151	»	schwierig	schwer löslich	—	+125°
ε-Cinchonin..	150	»	»	»	—	+ 58°

Das Tautocinchonin von v. Cordier[4] hat mit dem Cinchonin grosse Ähnlichkeit. Krystallwassergehalt, Form und Löslichkeit der Salze, Schmelzpunkt und optisches Drehungsvermögen sind vom Cinchonin beziehlich dessen Salze so wenig unterschieden, dass es als Cinchonin aufgefasst werden müsste, wenn nicht in der Löslichkeit der freien Basen beziehlich des Sulfides constante Unterschiede bestünden. v. Cordier hat unter verschiedenen Bedingungen übereinstimmend gefunden, dass das Sulfat bei 20° in Wasser leichter löslich ist,

---

[1] Compt. rend., 118, 29.
[2] Monatshefte für Chemie, 1898, 472.
[3] Monatshefte für Chemie, 1899.
[4] Monatshefte für Chemie, 1898, 465.

(1 : 51) als Cinchoninsulfat (1 : 75), die Basen bei 20° in absolutem Alkohol dagegen wesentlich schwerer (1 : 142) wie reines Cinchonin (1 : 115).

Die grössere Löslichkeit des Sulfates allein betrachtet, liesse sich durch die Annahme erklären, dass nicht völlig reines Cinchoninsalz vorliegt, dem steht aber die Thatsache entgegen, dass die freie Base schwieriger löslich ist als Cinchonin. Und hiezu kommt noch, dass verschiedene Fractionirungen, so durch Umwandlungen in das Chlorhydrat oder Jodhydrat, an der Schwerlöslichkeit des Tautocinchonins nichts geändert haben.

Immerhin ist die Ähnlichkeit von Cinchonin und Tautocinchonin sehr auffallend.

Allocinchonin identisch mit Apo-, Apoiso- und Isoapocinchonin.

Das Allocinchonin von Lippmann und Fleissner[1] ist insbesondere dadurch charakterisirt, dass es ein in Wasser auffallend schwer lösliches (bei 20° etwa 1 : 120) neutrales Sulfat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4$ liefert, das in weissen Nadeln krystallisirt und ferner, dass die Base bei 216° schmilzt. Auf die Ähnlichkeit dieser Base mit dem Apoisocinchonin[2] von Hesse haben vor einiger Zeit schon W. Königs und M. Hoppner (Ber. 31, 2361) aufmerksam gemacht.

Es hat sich nun herausgestellt, dass Allocinchonin, genau nach den Angaben von Lippmann und Fleissner dargestellt, bei $p = 3$ und $t = 20°$ in absolutem Alkohol nahezu dasselbe Drehungsvermögen, d. i. $\alpha_D = +164{\cdot}8°$ hat, wie das Apoisocinchonin, für welches Hesse unter den erwähnten Bedingungen α_D mit 166·8 angibt.

Weiter zeigte sich, dass Apoisocinchonin, nach den Angaben von Hesse aus β-Isocinchonin dargestellt, ein Sulfat liefert, das, wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, durchaus nicht, wie Hesse angibt, in Wasser »ziemlich leicht« löslich ist, da es bei 20° 104 Theile Wasser zur Lösung bedurfte. In Folge

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1893, 371 und Berl. Ber., 1893, 2005.

[2] Liebig's Ann., 276, 99.

dessen liegt nicht der geringste Grund vor, die beiden Basen als verschieden anzusehen.

Aber auch das Isoapocinchonin von Hesse[1] ist im Wesentlichen Allocinchonin. Es wurde nach den Angaben von O. Hesse durch Erhitzen von 13 *g* saurem salzsauren Hydrochlorcinchonin mit 220 *g* Wasser durch 6 Stunden auf 140 bis 150° dargestellt. Von der mit Natriumhydroxyd ausgefällten Base waren nur 4·5 *g* in Äther unlöslich; die ätherlösliche Hauptmenge enthielt erhebliche Mengen von α-Cinchonin, die in Form des sauren Jodhydrates abgeschieden wurden.

Die in Äther unlösliche Base wurde durch Kochen mit weingeistigem Kali von einer chlorhaltigen Beimengung befreit und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt war anfänglich 222°, stieg dann allmälig auf 231, also ungefähr bis dahin, wo Hesse den Schmelzpunkt angibt; da aber war die Menge auf 0·15 *g* zusammengeschmolzen und die Hauptmenge in den alkoholischen Mutterlaugen enthalten. Diese, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, gaben in reichlicher Menge das charakteristische Sulfat des Allocinchonins, denn nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser brauchte es bei 20° 112 Theile Wasser zur Lösung, und die verschiedenen Fractionen schieden Basen ab, die, aus Alkohol krystallisirt, innerhalb der Grenzen 213—217°, meist bei 215° schmolzen.

Und ganz Ähnliches zeigte sich beim Apocinchonin.[2]

Dieses ist von Hesse beim Erhitzen von Cinchonin mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·125 auf 140—150° neben Apoisocinchonin, d. i. Allocinchonin, erhalten worden; sein Schmelzpunkt ist mit 228° angegeben. Bei Wiederholung des Versuches (mit 30 *g* Cinchonin) fand sich, dass nicht unerheblich Hydrochlorcinchonin entsteht, von welchem 3 *g* des sauren salzsauren Salzes im erkalteten Rohr auskrystallisirt waren. Das Filtrat, so wie es Hesse angibt, mit Alkohol vermischt und mit Ammoniak gefällt, gab 10 *g* einer Fällung, die, weil stark chlorhältig, mit alkoholischem Ätzkali gekocht wurde. Nach dem Erkalten fielen nur mehr 7 *g* vom Schmelzpunkte

---

[1] Liebig's Ann., 276, 116.

[2] Ebenda 276, 115 und 205, 330.

221° aus, der nach öfterem Umkrystallisiren auf 242° anstieg, wobei aber Alles bis auf einen geringen Rest in den Mutterlaugen geblieben war, und diese, mit Schwefelsäure neutralisirt, gaben neben nicht unbeträchtlichen Mengen eines nicht krystallisirenden, in Wasser spielend löslichen Sulfates wieder die charakteristischen Fäden des Allocinchoninsulfates, und diese verschiedenen Krystallisationen schieden Basen ab, deren Schmelzpunkt zwischen 213—218° lag. Das Apocinchonin ist also im Wesentlichen wieder Allocinchonin. Für die vier als identisch erkannten Basen muss eine Bezeichnung gewählt werden; der Name Allocinchonin empfiehlt sich am besten, weil Lippmann und Fleissner die Base rein in den Händen hatten, und weil die anderen Namen, wie Isoapocinchonin, unnöthig schleppend sind.

Die Eigenschaften der Base, so ihr Schmelzpunkt, ihre Löslichkeit in Alkohol, die Löslichkeit des Sulfates in Wasser, scheinen von geringfügigen Verunreinigungen stark beeinflusst zu werden, die schwierig zu entfernen sind, und dies erklärt, warum die Eigenschaften manchmal recht erheblich abweichen. So habe ich bei genauester Beobachtung der Vorschrift von Hesse für die Darstellung des »Apoisocinchonins« dessen Schmelzpunkt constant bei 209 — 210°, und nicht, wie Hesse bei seinem ganz gleich hergestellten Präparat und ich auch sonst meistens, bei 216° gefunden.

Was den Krystallwassergehalt des Sulfates anbelangt, sei erwähnt, dass aller Wahrscheinlichkeit nach das Salz Krystallwasser besitzt, aber so leicht verliert, dass schon nach einigem Liegen an der Luft, ja nach in der gewöhnlichen Art erfolgtem sorgfältigen Abpressen zwischen Filtrirpapier, dieses ganz oder grösstentheils abgegeben ist. So fand ich im »Isoapocinchoninsulfat« bloss 1·67 Wasser, während Hesse die Formel $+2H_2O$, 4·61% gefunden hat, im Sulfat des »Apoisocinchonins«, welches denselben Krystallwassergehalt haben soll, 1·04%, dafür im »Allocinchoninsulfat« nach Lippmann und Fleissner, welches Krystallwasser frei beschrieben ist, nach sehr raschem Abpressen 7·93, nach nochmaligem Abpressen 2·09% und nach einem drittmaligen 0·2% Wasser.

Pseudocinchonin und Cinchonifin.

Herr v. Arlt hat festgestellt, dass die von Hesse unter dem Namen Pseudocinchonin beschriebene Base im Wesentlichen Cinchotin (Hydrocinchonin) ist, welchem Allocinchonin, sowie andere Basen anhaften. Wahrscheinlich ist auch das Cinchonifin von Jungfleisch und Léger[1] nichts anderes als Cinchotin. Die sehr dürftigen Angaben, die über das Cinchonifin vorliegen, lassen keinen Unterschied zwischen dem Cinchotin und Cinchonifin erkennen; so schmilzt ersteres bei 277°, letzteres bei 274°, beidemale corrigirt, und auch die angegebenen Löslichkeitsverhältnisse sind sehr ähnlich. Dafür spricht weiter, dass, wenn man vom öfters umkrystallisirten Cinchoninbisulfat, welches Cinchotin nicht oder doch nur in sehr geringer Menge enthalten kann, ausgeht und dieses so, wie es Jungfleisch und Léger angeben, mit mässig verdünnter Schwefelsäure anhaltend kocht, eine Base von den Eigenschaften des Cinchonifins nur in äusserst geringen Mengen entsteht. Aus 150 *g* Cinchoninbisulfat, respective aus dem Jodhydrat, welches nach dem am citirten Orte mitgetheilten Verfahren im Wesentlichen Cinchonifin enthalten soll, liessen sich allerdings 11 *g* Base abscheiden, deren Schmelzpunkt aber unscharf bei 230° lag und auf etwa 258° erst dann gestiegen war, als die Menge durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol auf 0·35 reducirt war. Die verschiedenen alkoholischen Mutterlaugen, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, gaben eingedampft erhebliche Mengen der charakteristischen weichen Krystallfäden vom Sulfat des Allocinchonins, aus welchem die abgeschiedenen Basen den Schmelzpunkt 213—214 oder einen wenig abweichenden hatten.

Die in Form des Jodhydrates isolirte Base ist also im Wesentlichen wieder Allocinchonin. Die leichter schmelzenden alkoholschwerlöslichen Fractionen waren in so geringer Menge vorhanden, dass eine nähere Charakterisirung unmöglich war. Die Vermuthung, dass das Cinchonifin nichts anderes wie Cinchonin ist, gewinnt an Wahrscheinlichkeit dadurch, dass

[1] Bull. soc. chim., 1888, 743.

Jungfleisch und Léger von nicht besonders gereinigtem, daher cinchotinhältigem Cinchonin ausgegangen sind. Cinchotin ist gegen Schwefelsäure widerstandsfähiger als Cinchonin, es ist in Äther und verdünntem Weingeist praktisch unlöslich, es muss also in jene Fractionen übergehen, welche die genannten Chemiker als ein Gemisch von Cinchonifin und dem Hesse-schen Apocinchonin, aufgefasst haben, welches, wie früher nachgewiesen worden ist, im Wesentlichen Allocinchonin ist.

Wenn nun möglichst cinchotinfreies Cinchonin fast ausschliesslich Allocinchonin, ein mit Cinchotin vermischtes, neben Allocinchonin eine in Alkohol sehr schwer lösliche und sonst dem Cinchotin sehr ähnliche Base liefert, ist der Verdacht, diese sei nichts anderes als Cinchotin, vollauf gerechtfertigt, und die Individualität des Cinchonifins daher durch besondere Versuche erst zu rechtfertigen.

Homocinchonin.

Diese Base entsteht nach Hesse[1] beim Erhitzen von Cinchonin mit wässeriger Schwefelsäure von 25% auf 140° durch 6 Stunden. Nach der Beschreibung von Hesse ist es dem Cinchonin äusserst ähnlich; so ist der Krystallwassergehalt der Salze ganz so wie beim Cinchonin, ihr Habitus kaum verschieden, ebenso Drehungsvermögen, Schmelzpunkt u. s. w.

Das nach der Vorschrift von Hesse dargestellte Sulfat bildet gleich dem Cinchoninsulfat derbe, doch längere und mehr verzerrte Prismen, die auch in der Löslichkeit in Wasser etwas differiren. Während bei 20° Cinchoninsulfat 75 Theile braucht, löst sich Homocinchoninsulfat schon in 67—68 Theilen, und dieses Löslichkeitsverhältniss findet man merkwürdigerweise nicht nur bei verschiedenen Darstellungen, sondern auch bei verschiedenen, durch systematisches Umkrystallisiren erhaltenen Fractionen; so war es bei drei aufeinanderfolgenden Anschüssen 1 : 67 : 69 : 68.

Dieser Unterschied vom Cinchonin wird geringer, wenn man die Darstellung des Homocinchonins nur etwas abändert,

[1] Liebig's Ann., 276, 103.

so unter Beibehaltung aller anderen Umstände statt 25percentiger nur 10percentige Schwefelsäure nimmt. In diesem Falle erhält man ein Sulfat, das dem des Cinchonins schon äusserlich und ausserdem darin viel mehr ähnelt, dass es sich in 72 Theilen Wasser löst.

Hesse hat mitgetheilt, dass das saure Chloroplatinat des Homocinchonins amorph ist und sich dadurch von dem des Cinchonins unterscheidet. Diesen Unterschied konnte ich nicht beobachten. Beide Alkaloide geben, in gleicher Weise mit Platinchlorid gefällt, körnige, unter dem Mikroskop gleich aussehende Niederschläge, die, in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, beim Erkalten in orangegelben Schuppen ausfielen, die unter dem Mikroskop gleichgeformte, schmale, viereckige Platten zeigten.

Die Differenzen zwischen Cinchonin und Homocinchonin sind demnach nicht grösser, als sie allgemein zwischen chemisch reiner und etwas verunreinigter Substanz bestehen, und liegt daher kein Grund vor, das Homocinchonin als Individuum länger zu führen.

Es sei noch bemerkt, dass sowohl beim Erhitzen mit 25percentiger, als auch mit 10procentiger Schwefelsäure α-Isocinchonin entsteht, wie schon Hesse erwähnt hat, daneben aber auch in kleiner Menge ein Körper von den Eigenschaften der Sulfonsäure, wie sie beim Lösen von Cinchonin in concentrirter Schwefelsäure sich bildet, und beide Substanzen in Mengen, welche der Concentration der beim Erhitzen verwendeten Schwefelsäure proportional sind.

Diapocinchonin.

Dieses entsteht nach Hesse[1] beim Erhitzen von Cinchonin oder α-Isocinchonin mit Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1·125 auf 140—150°. Es ist in Äther leicht löslich, ist amorph, ebenso seine Salze, und wird erhalten, wenn man die Mutterlauge des »Apocinchonins« mit Äther extrahirt. Jungfleisch und Léger[2] haben gefunden, dass es ein Gemenge

[1] Liebig's Ann., 205, 333 und 276, 118.

[2] Compt. rend., 114, 1192.

von Basen ist, aus welchen sie und Andere α- und β-Isocinchonin (Cinchonigin und Cinchonilin) isoliren konnten. Hesse[1] bezweifelt die Richtigkeit ihrer Angaben. Bei genauer Einhaltung der von Hesse gemachten Angaben habe ich aber bestätigt gefunden, dass aus dem »Diapocinchonin« das schwerlösliche saure Jodhydrat des α-Isocinchonins und aus dessen Mutterlaugen das β-Isocinchonin als schwer lösliches, neutrales, salzsaures Salz zu isoliren ist. Es kann also nicht mehr bezweifelt werden, dass das Diapocinchonin ein Gemenge ist.

Hydrochlorcinchonin.

Hesse unterscheidet vier nach der Formel $C_{19}H_{23}ClN_2O$ und theils direct, theils indirect aus Cinchonin darstellbare Verbindungen, nämlich das Hydrochlorcinchonin, Hydrochlorapocinchonin, Hydrochlorapoisocinchonin und das Hydrochlor-α-Isocinchonin.

Die vierte Verbindung ist in Schmelzpunkt, Drehungsvermögen etc. so wesentlich verschieden von den erstgenannten drei Verbindungen, dass eine Verwechslung ausgeschlossen ist. Auf sie wird hier deshalb weiter keine Rücksicht genommen.

Die ersten drei Hydrochlorverbindungen haben mit einander aber eine so grosse Ähnlichkeit, dass ihre Verschiedenheit nicht in demselben Grade sicher ist, so insbesondere das Hydrochlorapoisocinchonin und das Hydrochlorcinchonin, für welche nur geringe Unterschiede im Schmelzpunkt und Löslichkeit angegeben werden, während Hydrochlorcinchonin und Hydrochlorapocinchonin nach Hesse physikalisch zwar in fast allen Stücken gleich, aber dadurch scharf unterschieden sind, dass das erstere, mit alkoholischer Kalilauge gekocht, ausschliesslich α-Isocinchonin, das letztere dagegen ausschliesslich β-Isocinchonin gibt.

Hydrochlorcinchonin entsteht nach Hesse aus Cinchonin mit rauchender Salzsäure bei 85°, Hydrochlorapocinchonin bei 140°, das Hydrochlorapoisocinchonin dann, wenn α- oder β-Isocinchonin mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 140—150° erhitzt

[1] Liebig's Ann., 276, 118.

wird. Die Identität oder Verschiedenheit der drei Verbindungen hat deshalb theoretisches Interesse. v. Konek[1] hat vor einigen Jahren schon mitgetheilt, dass Hydrochlorcinchonin und -apocinchonin identisch sind; dieses ist aber von Hesse energisch bestritten worden. Es hat sich gezeigt, dass Konek's Angaben ganz richtig sind, und dass die Identität sich auch auf das Hydrochlorapoisocinchonin erstreckt.

Hydrochlorapoisocinchonin wurde genau nach Hesse's Angabe aus α-Isocinchonin dargestellt. 9·5 *g* Base gaben 2·44 *g* des Dichlorhydrates. Die Mutterlauge dieser Krystallisation schied, mit CH_3 zerlegt, neben α-Isocinchonin 4·3 *g* einer in Äther nicht löslichen Base ab, die, in einem Gemische von gleichen Raumtheilen concentrirter Salzsäure und Wasser gelöst, noch 1·8 *g* eines Dichlorhydrates von gleichem Ansehen gab, wie von dem erst erhaltenen.

Die beiden Salzfractionen sind im Aussehen vom Dichlorhydrate des Hydrochlorcinchonin, wie es nach der Vorschrift von Hesse entsteht, nicht zu unterscheiden, lösen sich wie dieses in 5 Theilen kochenden Wassers und scheiden, mit NH_3 zerlegt, eine Base ab, welche. aus Alkohol umkrystallisirt, ebenso wie das Hydrochlorcinchonin bei 213° schmilzt. Auch die Löslichkeit in kochendem Alkohol ist bei allen drei Basen dieselbe, nähmlich ungefähr 1:100. Hesse hat angegeben, dass das freie Hydrochlorapoisocinchonin bei 203°, das Hydrochlorcinchonin bei 212° schmelzen und ersteres in Alkohol ziemlich leicht löslich sein soll, andere Unterschiede aber nicht mitgetheilt. Wie es kam, dass von Hesse's Base bei 15° 3 Theile in 100 absoluten Alkohol in Lösung gingen, wie aus den Angaben über das Drehungsvermögen der Base hervorgeht, während meine genau nach seinen Angaben dargestellte in der Kochhitze erst in der 100fachen Menge sich löste, kann ich nicht beurtheilen, und da Hesse selber angibt, dass Hydrochlorapoisocinchonin und Hydrochlorcinchonin, mit Kalilauge zerlegt, beide α-Isocinchonin geben und nach meinen Beobachtungen die physikalischen Verhältnisse bei beiden Basen gleich sind, ist die Identität beider Verbindungen sichergestellt.

---

[1] Monatshefte 1895, 330.

Das Hydrochlorcinchonin ist aber auch mit dem Hydrochlorapocinchonin identisch. Die frappante Übereinstimmung beider Verbindungen in der meisten Richtung hat schon Hesse hervorgehoben, als Unterschied aber, wie schon erwähnt, angegeben, dass ersteres mit Kali zerlegt α-Isocinchonin, letzteres β-Isocinchonin gibt.

Zur Untersuchung kam Hydrochlorapocinchonin, nach Hesse durch Erhitzen von Cinchonin mit hochconcentrirter Salzsäure auf 140° dargestellt, und Hydrochlorcinchonin, nach Königs durch Einwirkung von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, die in Eis-Kochsalzmischung gesättigt war. Die Salze beider Basen wurden durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, sie waren in Wasser gleich löslich; die aus ihnen durch Ammoniak abgeschiedenen freien Basen zeigten den Schmelzpunkt 213 und auch in Löslichkeit und Aussehen vollständige Übereinstimmung.

Sie wurden in ganz derselben Weise mit alkoholischer Kalilauge gekocht. Auf je 5 *g* kamen 100 cm^3 Alkohol und 40 cm^3 einer 2·8normalen alkoholischen Lauge; es wurde am Rückflusskühler, aber unter zeitweiliger Concentration gekocht. Das Ungelöste wurde in der Hälfte der Kochdauer filtrirt, durch Wasser vom Chlorkalium befreit und dann wieder zugefügt. Nach etwa vierstündigem Kochen war das Volumen 40 cm^3; es wurde das gleiche Volum Wasser zugefügt, die abfiltrirte Lösung mit Äther ausgeschüttelt, dann durch Eindampfen vom Alkohol befreit und noch zweimal mit Äther extrahirt.

Die ätherischen Lösungen wurden vollständig abdestillirt, mit N-Salzsäure genau neutralisirt, das verbrauchte Volumen Salzsäure nochmals zugefügt, durch Abdampfen concentrirt und feingepulvertes Jodkalium in mässigem Überschuss eingeworfen. Das in hellgelben Krystallen ausgefallene saure Jodhydrat wurde abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sodann die beiden Filtrate mit Ätzkali alkalisch gemacht, die freien Basen wieder mit Äther extrahirt, der Rückstand der Ätherlösung mit N-Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Die auf Zusatz von Alkali mit ausgefallenen ätherunlöslichen Basen wurden den in verdünntem Alkohol unlöslichen zugerechnet.

Aus je 5*g* Hydrochlorapo-, respective Hydrochlorcinchonin resultirten:

	In verd. Alhohol unlösliche Base	Die ätherlösliche Base braucht *cm*³ N.HCl	Das saure Jodhydrat wiegt	Die letzte Ätherlösung braucht
Hydrochlorapocinchonin	2·3	7·5	2*g*	2·5 N.HCl
Hydrochlorcinchonin	2·5	8	2·3*g*	2·5 N.HCl

Die Jodhydrate waren in Farbe, Form und Löslichkeit in heissem Wasser (1:4·7) identisch, und die aus ihnen abgeschiedenen Basen krystallisirten aus trockenem Äther in derben Krystallen vom Schmelzpunkte 126—127, so dass in beiden Fällen α-Isocinchonin vorlag.

Die letzten ätherischen Extracte nach dem Neutralisiren mit Salzsäure eingedampft, blieben auch nach tagelangem Stehen amorph, enthalten daher β-Isocinchonin in nennenswerthen Mengen nicht, da dieses als neutrales Chlorhydrat sehr gut krystallisirt. Um jeden Irrthum auszuschliessen, habe ich den eben beschriebenen Versuch wiederholt und hiezu auch das nöthige Hydrochlorcinchonin und Hydrochlorapocinchonin noch einmal neu dargestellt, bin aber qualitativ zu ganz denselben Resultaten gelangt.

Beide Hydrochlorverbindungen zeigen daher den von Hesse angegebenen einzigen Unterschied nicht, und sind sie deshalb untereinander und, wie weiter oben schon gezeigt worden ist, auch mit dem Hydrochlorapoisocinchonin identisch. Selbstverständlich empfiehlt es sich, von nun ab den kürzesten Namen, d. i. Hydrochlorcinchonin für die Verbindung zu gebrauchen.

Über Umlagerungen: Die Umwandlung des Cinchonins in α-Isocinchonin

von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Universitäts-Institut in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1899.)

Vor etwa einem Jahre habe ich die Vermuthung ausgesprochen,[1] dass die Verwandlung des Cinchonins in isomere Verbindungen beim Erhitzen mit starken Säuren in ähnlicher Weise erfolge, wie die von Maleïnsäure in Fumarsäure unter ähnlichen Bedingungen,[2] d. h. dass die Umlagerung abhängig ist von einer parallel laufenden zweiten chemischen Veränderung der ursprünglichen Substanz.

Die genauere Untersuchung dieser Reactionen hat in der That gezeigt, dass für den Übergang von Cinchonin in α-Isocinchonin, der in Folge günstiger experimenteller Verhältnisse messend verfolgt werden konnte, die erwähnte Voraussetzung zutrifft. Ehe aber hierauf näher eingegangen wird, sei erwähnt, dass die Umlagerung des Cinchonins in mancher Beziehung einfacher verlauft, als nach den bekannten Angaben anzunehmen war.

Erstlich sind von den 15 Isomeren, welche verschiedene Chemiker in den letzten Jahren aus dem Cinchonin durch Erhitzen mit starken Säuren oder durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Halogenwasserstoff erhalten haben, gut die

---

[1] Monatshefte, 1897, 411.

[2] Monatshefte, 1891, 107.

Hälfte keine chemischen Individuen. So sind das Apocinchonin, Apoiso-, Isoapocinchonin von Hesse[1] und das Pseudo-, beziehlich Allocinchonin von Lippmann und Fleissner[2] im Wesentlichen dieselben Basen, das Pseudocinchonin von Hesse ist, wie F. v. Arlt in diesen Monatsheften beschreibt, gar kein Isomeres des Cinchonins, sondern das um zwei Wasserstoffe reichere Cinchotin, das in den käuflichen Cinchoninsalzen enthalten ist, u. s. w., so dass ausser der einen so vielfach benannten Base nur noch das α- und β-Isocinchonin, das δ- und ε-Cinchonin und das Tautocinchonin selbständige Individuen, und alle anderen bekannt gewordenen Isomeren bestimmt oder doch sehr wahrscheinlich zu streichen sind. Hierüber erfolgt gleichzeitig eine besondere Mittheilung.

Zweitens hat sich herausgestellt, dass die Isomerisirung des Cinchonins nicht bloss durch Schwefelsäure und Salzsäure, sondern auch durch Brom- und Jodwasserstoffsäure erfolgt und durch die Halogenwasserstoffsäuren nicht bloss bei höherer Temperatur, sondern auch bei niedriger, und dass während bei höherer Temperatur gleichzeitig verschiedene isomere Basen entstehen, bei niedriger Temperatur nachweislich nur α-Isocinchonin gebildet wird. Sicher ist, dass wenn neben diesem doch auch andere Basen entstehen sollten, dies nur in so geringer Menge erfolgt, dass man diese vernachlässigen kann. Dafür sprechen nicht bloss die quantitativen Verhältnisse der im experimentellen Theil näher beschriebenen Versuche, das geht für die Salzsäure auch aus einer in grösserem Maassstabe (800 *g* Cinchonin) ausgeführten Operation hervor, bei welcher nicht nur das α-Isocinchonin als überwiegendes Hauptproduct wie sonst auftrat, sondern auch ein anderes der sichergestellten Isomeren des Cinchonins zu finden nicht gelungen ist.

Worin der Übergang von Cinchonin in α-Isocinchonin besteht, bleibt vorläufig unentschieden, denn die Constitution beider Basen ist nicht sichergestellt. Die des α-Isocinchonins kann aber von der des Cinchonins nicht wesentlich verschieden sein. Denn durch Addition von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure geht es in Verbindungen über, welche mit jenen

[1] Liebig's Ann. 276.

[2] Monatshefte, 1893, 371, und Berl. Ber., 1893, II, 2005.

identisch sind, die das Cinchonin gibt, und ausserdem hat Herr Dr. Fortner gefunden, dass es bei vielen anderen Reactionen sich dem Cinchonin gleichfalls sehr ähnlich verhält. So gibt es, mit Kaliumpermanganat vorsichtig oxydirt, Ameisensäure; mit Chromsäure energisch behandelt, Cinchoninsäure und neben dieser eine bisher noch nicht krystallisirte Verbindung, die mit der Cincholoiponsäure viel Ähnlichkeit hat; ausserdem kann man eine Benzoylverbindung erhalten.

Alles dieses macht es recht wahrscheinlich, dass die Isomerie gar nicht auf Structurverschiedenheit zurückzuführen, sondern räumlich zu erklären ist.

Aber wenn auch dieses noch bezweifelt werden kann und darum vorläufig unbekannt bleibt, welches der Mechanismus der Isomerisirung ist, so haben sich dafür begleitende Umstände feststellen lassen, die von der Frage nach der Constitution ganz unabhängig sind.

In der Lösung von Cinchonin in starken Halogenwasserstoffsäuren verlaufen zwei Reactionen immer gleichzeitig: die der Addition von Halogenwasserstoff und die Umlagerung in α-Isocinchonin, so dass, wenn die eine eingetreten, auch die andere nachzuweisen ist. Beide werden durch steigende Concentration der Säure und bei gleicher Concentration durch Temperaturerhöhung beschleunigt, und zwar derart, dass die Mengen von Cinchonin, die in gleicher Zeit in das α-Isocinchonin, beziehlich in das Additionsproduct verwandelt werden, in einem ganz bestimmten, von der Concentration und Temperatur unabhängigen Verhältnisse stehen. Von diesem wird in der Folge öfters die Rede sein, um es kurz bezeichnen zu können, soll es »Umwandlungsverhältniss« benannt werden.

Die Geschwindigkeit, mit welcher unter sonst gleichen Bedingungen die Addition der drei Halogenwasserstoffsäuren erfolgt, ist, wie vorauszusehen war, bei der Jodwasserstoffsäure am grössten, bei der Salzsäure am kleinsten; die Unterschiede in der Geschwindigkeit sind aber grösser, als zu erwarten war. Die für zehnfach normale Säuren und 25° aus den in der ersten Minute in das Additionsproduct umgewandelten Cinchoninmengen berechneten Anfangsgeschwindigkeiten bei der Jod-, Brom- und Chlorwasserstoffsäure stehen in dem abgerundeten

Das schliessliche Gleichgewichtsverhältniss wird vielleicht recht complicirt sein, denn nach mehrmonatlichem Stehen der Lösung von Cinchonin in 14facher N-Salzsäure wurde in kleiner Menge eine Base isolirt, welche Allocinchonin sein dürfte. Unverändertes Cinchonin ist aber bei demselben nicht betheiligt. Nicht nur, dass nachweislich die Mengen desselben bei fortschreitender Dauer der Reaction immer mehr und mehr abnehmen und nach monatelanger Einwirkung von Salzsäure die Base nicht mehr nachzuweisen war, dafür spricht auch das Verhalten der Halogenadditionsproducte des Cinchonins. Denn durch Versuche, die theils von mir, theils von den Herren v. Cordier und v. Arlt ausgeführt worden sind, hat sich herausgestellt, dass, wenn aus ihnen Halogenwasserstoff in welcher Art immer, wieder abgespalten wird, entgegen den von verschiedenen Seiten gemachten Angaben, Cinchonin nicht wieder gebildet wird. Die Umwandlung ist demnach nicht umkehrbar.

Die Überführung des Cinchonins in das α-Isocinchonin durch den Einfluss von so starken Säuren, wie Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff, könnte auf die Wirkung von Ionen zurückgeführt werden, welche ja so vielen chemischen Processen zu Grunde gelegt wird.

Es sind aber verschiedene Thatsachen festgestellt worden, welche eine solche Annahme wenig wahrscheinlich machen.

Erstlich liegt nicht der geringste Grund vor, für 10- bis 14fach normale Chlor-, beziehlich Brom- und Jodwasserstoffsäure einen so verschiedenen Grad der elektrolytischen Dissociation oder Reibung anzunehmen, als nothwendig wäre, um die bei gleicher Concentration und Zeit so sehr verschiedenen Mengen von α-Isocinchonin zu erklären, welche die drei Säuren bilden.

Ferner, wenn letztere Verwandlung wirklich nur auf einer Säurewirkung beruhen würde, müsste 14fach normale Salpetersäure, deren Leitungsvermögen fast genau so gross ist, wie das von 14fach normaler Salzsäure, das Cinchonin mit ungefähr derselben Leichtigkeit in α-Isocinchonin verwandeln, wie diese, während die Salpetersäure die Umwandlung überhaupt nicht bewirkt.

Zieht man nun in Betracht, dass der zeitliche und quantitative Zusammenhang der zwei Reactionen der Addition von Halogenwasserstoff und Umlagerung nicht zufällig bestehen wird, gelangt man zu der Annahme, die additionelle Reaction, beziehlich die Energieänderung, welche diese mit sich bringt, bewirken secundär die Umlagerung des Cinchonins in α-Isocinchonin.

Es sind viele, darunter sehr zahlreiche stereochemische Umlagerungen bekannt, die dem Übergang von Cinchonin in α-Isocinchonin analog sind, welche durch Zufuhr von Energie, sei es in Form von Wärme oder Licht vor sich gehen und desshalb dürfte gegen eine Auffassung principiell nichts einzuwenden sein, nach welcher, wie bei den hier betrachteten Processen, ein chemischer Process direct die Zufuhr von Energie für einen Umlagerungsprocess liefern soll. Dass bei den additionellen Processen chemische Energie austritt, ist ganz zweifellos.

In welcher Weise dies den Process der Umlagerung bewirken soll, ist allerdings eine andere Frage; diese Ungewissheit bezieht sich aber nicht nur auf die hier experimentell untersuchten, sondern so ziemlich auf alle bisher bekanntgewordenen analogen Fälle.

Es ist nur so viel sichergestellt, dass für den raschen Verlauf der meisten hieher gehörigen Umwandlungen Energiezufuhr nöthig ist, ob dadurch bloss die Reactionsgeschwindigkeit vergrössert und ein sonst äusserst langsam verlaufender Process beschleunigt oder ob die zugeführte Energie als solche von Einfluss ist, weiss man umsoweniger, als die Energiedifferenz zwischen den labileren und stabileren Formen zweifelhaft und jedenfalls sehr geringfügig ist.

Mag das aber wie immer sein, so ist doch anzunehmen, dass, wenn der Übergang labiler in stabilere Formen durch Energiezufuhr in Form von Wärme oder Licht begünstigt wird, er auch durch Energie begünstigt werden kann, die durch einen chemischen Process frei wird.

Und ebenso, wie man die Menge der bei einer durch Wärmezufuhr verlaufenden Umlagerungsprocess umgewandelten Substanz zu thermischen Messungen benützen könnte, kann man aus einer durch chemische Energie verlaufenden Messung

chemischer Kräfte vielleicht direct die »chemische Temperatur« oder Intensität ableiten.

Unter solchen Voraussetzungen lässt sich eine Proportionalität zwischen den Intensitäten des chemischen Processes und der Umlagerung annehmen und kann letztere als Maass der ersteren dienen.

Für Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ist das Umwandlungsverhältniss mit 1:0·8, 1:3 und 1:8 festgestellt worden, daher berechnen sich die Mengen von Cinchonin, die in das α-Isocinchonin übergehen, wenn die drei Säuren sich an gleiche Mengen von Cinchonin angelagert haben, in der gewählten Reihenfolge mit $1 \cdot 25 : 0 \cdot 33 : 0 \cdot 125 = 10 : 2 \cdot 6 : 1$.

Es ist kaum anzunehmen, dass dieses Verhältniss ohneweiters verwerthbar ist und es wird erst vielfacher Untersuchung bedürfen, um festzustellen, in welcher functionellen Beziehung dieses zahlenmässige Verhältniss zu dem Energieumsatz der drei additionellen Reactionen steht. Immerhin kann heute aber schon vermuthet werden, dass dieses rohe Verhältniss brauchbarer ist, als die Resultate, welche die thermochemische Berechnung liefert.

Für das Cinchonin sind die zur Rechnung nöthigen Daten nicht gemessen. Sie lassen sich aber unter gewissen Voraussetzungen durch Analogieschlüsse auffinden. Diese sind, dass das Cinchonin eine Äthylenbindung enthält und die Halogenwasserstoffsäuren mit dieser addirt, und dass die Addition der drei Säuren an eine andere Äthylenverbindung mit einer vergleichbaren Wärmetönung vor sich geht.

Die Wärmetönung der Addition von Jod, Brom und Chlorwasserstoff an das Äthylen lässt sich nun aus den bekannten Zahlen für die Bildungswärme des Äthylens, der Halogenwasserstoffsäuren, sowie des Äthylhalogens aus freiem Kohlenstoff, Wasserstoff und Jod berechnen.

Nach der 2. Auflage von Ostwald's »Allgemeine Chemie« sind die für Jod, Chlor und Brom giltigen Werthe für a und b in den Gleichungen

$$C_2 + H_4 = C_2H_4 - 27\,K$$

$$H + R = HR \pm aK$$

$$C_2 + H_5 + R = C_2H_5R + bK,$$

in welchen R Jod, Brom oder Chlor bedeutet,

a) für J $= -61\,K$, Br $= +121\,K$, Cl $= +220\,K$;
b) für J $= +57\,K$, Br $= +230\,K$, Cl $= +307\,K$;

hieraus berechnen sich die Gleichungen

$$C_2H_4 + HJ = C_2H_5J + 145\,K,$$
$$C_2H_4 + HBr = C_2H_5Br + 136\,K,$$
$$C_2H_4 + HCl = C_2H_5Cl + 114\,K.$$

Die Wärmetönung ist in den drei Reactionen nicht sehr verschieden, am grössten für Jod und am kleinsten für Chlor. Es sei bemerkt, dass für die Bildungswärme von Alkylhalogenen aus den Elementen das Verhältniss gerade verkehrt, für CH_3Cl z. B. die Bildungswärme 220, für CH_3Br nur 142, und für CH_3J gar nur 28, ist.

Wenn man nun annimmt, was bis zu einem gewissen Grade wohl zulässig ist, dass die Wärmetönungen bei der Addition der drei Halogenwasserstoffsäuren an das Cinchonin in demselben Verhältnisse stehen werden, wie bei der Addition an das Äthylen, so ersieht man, dass der aus der Wärmetönung hervorgehende Energieumsatz beim Cinchonin von jenem, der aus den für die Umlagerung in α-Isocinchonin gefundenen Werthen gefolgert wurde, total verschieden ist.

Weitere Untersuchungen werden lehren, ob auch andere Umlagerungen von parallel laufenden chemischen Umsetzungen in ähnlicher Art abhängig sind oder nicht; über solche soll später berichtet werden. Sicher aber ist, dass die Versuche, die in Folgendem beschrieben werden, in erfreulicher Weise die Schlüsse bestätigen, welche ich über die Umwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure vor einigen Jahren gezogen habe.

Experimenteller Theil.

Cinchonin und Salzsäure.

Nachdem Zorn[1] constatirt hatte, dass, wie andere China-alkaloide, auch das Cinchonin beim Erhitzen mit Salzsäure

[1] J. prakt. Chem. 8, 279.

eine chlorhältige Base liefert, hat Hesse die Reaction dahin gedeutet, dass das Cinchonin die Salzsäure additionell aufnimmt, und Comstock und Koenigs fanden dann, dass der Process auch bei niedriger Temperatur vor sich geht. Das aus Cinchonin und Salzsäure entstehende Additionsproduct soll nach Hesse, je nachdem es bei höherer oder niederer Temperatur entsteht, verschiedener Natur sein, was schon Konek[1] bestritten hat und, wie ich gefunden habe, bestimmt nicht der Fall ist. Denn sowohl das Hydrochlorcinchonin von Hesse,[2] dargestellt aus Cinchonin durch Erwärmen mit Salzsäure bei 85°, als das Hydrochlorapocinchonin,[3] erhalten bei 140°, sowie das Hydrochlorcinchonin nach Comstock und Koenigs,[4] erhalten bei 0—10°, endlich auch das Hydrochlorapoisocinchonin von Hesse[5] sind in Schmelzpunkt, in Löslichkeit und anderen Eigenschaften identisch, ebenso ihre bei den verschiedenen Darstellungsverfahren direct erhaltenen Dichlorhydrate, und auch die Zersetzungsproducte, die sie mit alkoholischer Kalilauge geben, sind gleich. Insbesondere ist hervorzuheben, dass sowohl das Hydrochlorcinchonin, als auch das Hydrochlorapocinchonin, mit Kalilauge zerlegt, beide α-Isocinchonin und kein β-Isocinchonin liefern, während nach Hesse das erste α-Isocinchonin, das zweite dieses nicht, dafür aber β-Isocinchonin geben soll. Darüber erfolgt gleichzeitig eine besondere Mittheilung.

Neben dem Additionsproduct entstehen in allen den erwähnten Fällen chlorfreie Basen. Auch hierüber verdankt man die ersten Angaben Hesse, der gefunden hat, dass beim 48stündigen Erhitzen von Cinchonin mit rauchender Salzsäure auf 85° neben Hydrochlorcinchonin (dem Hydrochlorapocinchonin von Hesse) α-Isocinchonin und Pseudocinchonin entstehen. Diese Beschreibung ist dahin zu ergänzen, dass auch noch β-Isocinchonin, sowie andere zum Theil krystallisirte Basen gebildet werden, und dass dafür das Pseudocinchonin

---

[1] Monatshefte, 16, 331.
[2] Ann., 276, 109.
[3] Ann., 276, 112,
[4] Berl. Ber. 20, 2519.
[5] Ann., 276, 101.

von Hesse ein Gemenge verschiedener Basen, im Wesentlichen unreines Cinchotin ist.

Auch dann, wenn Cinchonin mit gewöhnlicher rauchender oder mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 140—150° erhitzt wird, entsteht neben Hydrochlorcinchonin ein Gemenge chlorfreier Basen. Wenn aber rauchende Salzsäure bei niedriger Temperatur einwirkt, so ist neben dem Additionsproduct nur α-Isocinchonin nachzuweisen und dieses entsteht in so guter Ausbeute, dass diese Reaction die bequemste Methode zur Beschaffung grösserer Mengen dieses Alkaloides bietet.

Einwirkung von Salzsäure vom spec. Gew. 1·185 (10fach normal).

15 *g* reines Cinchonin[1] wurden in 75 *g* Salzsäure unter Kühlung gelöst und zwei Monate sich selbst überlassen. Der gut verschlossene Kolben stand im Winter in einem Schrank, dessen Temperatur um 15° schwankte. Auf Zusatz von dem gleichen Volum Wasser schieden sich nach einigen Stunden Krystalle ab, die beim Kratzen mit dem Glasstabe sich vermehrten. Die grobkörnigen Krystalle (*A*) wogen 1·5 *g*. Nach 24 Stunden wurde filtrirt und mit etwa 16% Salzsäure nachgewaschen. Das saure Filtrat wurde mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt und mit Ammoniak übersättigt.

Die krystallinische Fällung betrug 11 *g* (*B*). Das ammoniakalische Filtrat wurde mit Salzsäure neutralisirt, zur Vertreibung des Alkohols stark eingedunstet, dann mit Ammoniak wieder alkalisch gemacht und mit Äther wiederholt extrahirt. Der Ätherrückstand, mit Normal-Salzsäure neutralisirt, braucht 10 $cm^3 = 3\,g$ Base.

Die Krystallisation *A* ist das salzsaure Salz des Hydrochlorcinchonins. Sie brauchte von kochendem Wasser ungefähr die fünffache Menge, gab, mit Ammoniak zerlegt, eine chlorhältige Base, die, aus Alkohol krystallisirt, bei 210° schmolz

---

[1] Das Cinchonin ist durch mehrfaches Umkrystallisiren des Bisulfates gereinigt worden und war, wenn auch nicht völlig frei von Cinchotin, so doch mit diesem nur in Spuren verunreinigt.

und Base sowohl, wie das Salz, zeigten in Ansehen die grösste Übereinstimmung mit dem, was Hesse Hydrochlorcinchonin nennt.

Die Fällung *B* war chlorhältig. Sie wurde mit dem 20fachen Gewicht 3% alkoholischer Kalilauge $1^1/_2$ Stunden gekocht, der Alkohol sodann auf die Hälfte abdestillirt und zum Rest das gleiche Volum Wasser gefügt. Die nach dem Erkalten wieder ausgefällte Base betrug 10·5 *g*. Sie wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und so ein in derben Prismen krystallisirtes Salz erhalten, dessen Mutterlauge zunächst eine gleichfalls in etwas verzerrten Prismen anschiessende Krystallisation, endlich länger zugespitzte Krystalle gab, so wie das beim Cinchonin die Regel ist.

Die aus dem Sulfat abgeschiedene Base krystallisirte aus Alkohol ganz so wie Cinchonin und zeigte den Schmelzpunkt 251—252°.

Sulfat: 0·2362 *g* gaben, bei 116° getrocknet, 0·0111 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
2 Mol. H_2O...	4·97	4·69

7·8186 *g* einer bei 20° im Thermostaten durch mehrstündiges Schütteln bereitete wässerige Lösung des Salzes hinterliessen 0·1136 *g* bei 110° getrocknet.

Löslichkeit..... 1:66·9.

Base: 6·8000 *g* einer bei 20° in absolutem Alkohol wie oben erhaltenen Lösung hinterliessen 0·0643 *g* Rückstand bei 110° getrocknet.

Löslichkeit..... 1:104·7.

Da Cinchoninsulfat etwa die 75fache Menge Wasser braucht und freies Cinchonin die 115fache Menge absoluten Alkohol, so liegt Cinchonin vor, von dem daher etwa zwei Drittel unverändert geblieben sind.

Die Ätherlösung *C*, mit Salzsäure und Jodkalium im Überschuss vermischt, schied reichliche Mengen eines gelben Salzes ab, das aus Wasser umkrystallisirt, die charakteristischen Formen des α-Isocinchoninsalzes zeigte. Die Base, aus Äther

krystallisirt, schied sich in grossen, flächenreichen Krystallen ab und schmolz bei 127—127°5.

Die Mutterlauge des Jodhydrates, wieder mit NH_3 zerlegt und mit Äther aufgenommen, gab nach theilweisem Abdestilliren kleine Mengen einer in Äther unlöslichen Base, wahrscheinlich Cinchonin oder Hydrochlorcinchonin, und das ätherische Filtrat hinterliess nur einen geringen, halb krystallinischen, halb öligen Rückstand. Die ätherlösliche Base ist also im Wesentlichen nur α-Isocinchonin.

Die Mengen von Cinchonin, die in α-Isocinchonin, beziehlich in das Additionsproduct $C_{19}H_{23}ON_2Cl$ übergegangen sind, stehen demnach im Verhältniss von 1:0·3.

Einwirkung von 14fach normaler Salzsäure.

Da 10fach normale Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsam einwirkt, sind weitere Versuche mit 14fach normaler Säure ausgeführt worden, welche durch Sättigung in einer Eis-Kochsalzmischung leicht zu erhalten ist.

Die Versuchsgefässe standen nicht im Thermostaten,[1] aber in einem dunkeln Schrank in einem Raum, dessen Temperatur um 25° unerheblich schwankte.

Je 50 *g* Cinchonin wurden in 250 *g* rauchender Salzsäure vom spec. Gew. 1·185 gelöst und unter Kühlung mit Eis und Kochsalz Salzsäuregas eingeleitet, bis das Gewicht constant geworden war. Diese Lösung, die 61 *g* zugenommen hatte, wurde in mit einer Volummarke versehene und gekühlte Einschmelzröhren eingegossen, die sofort zugeschmolzen wurden. Das Gesammtvolum war 293 cm^3, die Lösung war also 14·1 normal.

Die Röhren wurden vor dem Öffnen wieder in Eis-Kochsalz gekühlt, der Inhalt in eine Drechsel'sche Waschflasche gegossen, zur Vertreibung des Salzsäuregases etwa eine Viertelstunde ein kräftiger Luftstrom durchgepresst, während die Flasche in lauwarmem Wasser stand, sodann mit dem gleichen

---

[1] Es wurde dies unterlassen, weil der ursprüngliche Zweck der Versuche bloss dahingerichtet war, für α-Isocinchonin günstige Bildungsbedingungen aufzufinden.

Volumen Wasser verdünnt, welches vorher zum Nachspülen der Einschmelzröhren gedient hatte, dann in Eiswasser gestellt und 24 Stunden unter häufigem Schütteln sich selbst überlassen. Trat hiebei nicht alsbald Krystallisation ein, so wurde mit etwas salzsaurem Hydrochlorcinchonin angeregt.

Die Krystallisation wurde nach 24stündigem Stehen abgesaugt und mit einem Gemisch von gleichen Raumtheilen Salzsäure und Wasser gewaschen.

Das Filtrat wurde mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt, unter Kühlung mit Ammoniak übersättigt und nachdem die Fällung sich klar abgesetzt hatte, abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde hierauf mit Salzsäure neutralisirt, zur Entfernung des Alkohols auf etwas weniger als die Hälfte eingedunstet, nun wieder ammoniakalisch gemacht und mit Äther dreimal ausgeschüttelt. Die filtrirten Auszüge abdestillirt, hinterliessen ein basisches Öl, dessen Menge durch Neutralisation mit Normal-Salzsäure ermittelt, und welches sodann durch Zufügen der gleichen Menge Salzsäure, starkes Eindampfen und Zusatz von etwas mehr als der theoretischen Menge pulverigen Jodkaliums in das saure Jodhydrat verwandelt wurde. Dieses wurde nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewogen, beide Mutterlaugen wieder mit NH_3 zerlegt, mit Äther ausgeschüttelt, wobei in der Regel kleine Mengen ätherunlöslicher Basen sich abschieden. Der Ätherrückstand wurde mit Salzsäure titrirt und wie früher das saure Jodhydrat dargestellt.

Bei der zweiten Titration wurde in der Regel der achte Theil der Säuremenge verbraucht, wie bei der zweiten, und die zweite Abscheidung des α-Isocinchoninjodhydrates entsprach ungefähr 60% der Base, welche sich aus der ersten Titration berechnet, so dass das α-Isocinchonin wenn auch nicht sicher der ausschliessliche, doch bestimmt der weitaus überwiegendste Bestandtheil der Ätherauszüge ist.

Die aus saurer Lösung ausgefallene Krystallisation wurde als Hydrochlorcinchoninchlorhydrat in Rechnung gezogen und die kleinen Mengen von Hydrochlorcinchonin, die in Lösung bleiben und dann mit im veränderten Cinchonin durch Ammoniak niederfallen, nicht weiter berücksichtigt. Anderseits wurden die

bei der Titration der ersten Ätherextracte nöthigen Mengen von Säure auf α-Isocinchonin umgerechnet. Dessen Menge dürfte um etwa 10% des Werthes zu gross die Menge an Hydrochlorcinchonin um ungefähr denselben Betrag zu klein sein.

Die bei den einzelnen Versuchen vorhandenen Mengen von Cinchonin waren nicht ganz gleich. Die Röhren enthielten zum Theil 10·2 *g*, zum Theil 8·4 *g* Cinchonin gelöst; für die folgende Tabelle sind die Versuchswerthe auf 10 *g* Cinchonin umgerechnet.

Zeitdauer in Tagen = 24 Stunden	Saures salzsaures Hydrochlorcinchonin		In verdünntem Alkohol unlöslich	Ätherlösung			
	Gewicht	Entspricht Cinchonin		braucht N. HCl	entsprechend α-Isocinchonin	JH α-Isocinchonin, Gewicht d. ersten Krystallisation	entsprechend α-Isocinchonin
1	1·53	1·11	6·37	8·2 *cm*³	2·41 *g*	3·49	1·51
2	4 13	3·01	2·79	14·5	4·26	6·45	2·79
3	4·88	3·56	1·76	16·2	4·76	7·48	3·24
6	5·60	4·08	1·35	16·7	4·91	7·66	3·40
7[1]	5·74	4·18	1·49	16·2	4·76	—	—
9	5·72	4·17	1·67	16·7	4·91	7·31	3·17
13[1]	6·15	4·48	1·63	13·2	3·88	6·04	2·61
24[1]	6·54	4·77	1·47	13·7	4·02	6·03	2·61
170[1]	9·33	6·84	2·24	4·4	1·32	—	—

Die Zahlen dieser Tabelle zeigen vorerst, wie ausserordentlich viel rascher die 14fach normale Salzsäure reagirt, wie die 10fach normale. Denn während diese nach zwei Monaten erst 10% des ursprünglichen Cinchonins in salzsaures Hydrochlorcinchonin umgewandelt hatte, waren durch die 14fach normale schon nach einem Tage 15% in Reaction getreten.

[1] Die so bezeichneten Versuche gehören einer zweiten Versuchsreihe an.

Weiter zeigt sie, dass in dem Maasse, als Hydrocinchonin und α-Isocinchonin zunehmen, die Menge an in verdünntem Alkohol unlöslicher Base abnimmt, die zu Anfang im Wesentlichen zweifellos Cinchonin ist, zum Schlusse, wie schon bemerkt wurde, zum grössten Theile Hydrochlorcinchonin ist, so dass das Cinchonin allmälig ganz verschwinden dürfte.

Beim letzten, 170 Tage dauernden Versuch wurde die in verdünntem Alkohol unlösliche Base mit verdünnter Salzsäure verrieben, wobei 0·92 *g* salzsaures Hydrochlorcinchonin unlöslich blieben. Die aus dem Filtrat wieder abgeschiedene Base wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali von Chlor befreit und gab dann, in das Sulfat verwandelt, die charakteristischen Fäden von Allocinchoninsulfat.

Hydrochlorcinchonin und α-Isocinchonin nehmen anfangs gleichmässig zu, späterhin aber steigt nur noch die Menge des ersteren, die des α-Isocinchonins nimmt allmälig wieder ab, um nach einigen Monaten fast zu verschwinden, so dass bei genügend langer Einwirkung Alles in das Hydrochlorcinchonin übergegangen sein dürfte.

Diese Abnahme erklärt sich daraus, dass das α-Isocinchonin, wenn auch langsamer, auch ein Chlorwasserstoffadditionsproduct liefert.

Dies hat sich bei Versuchen gezeigt, die unter Anwendung derselben Concentrationsverhältnisse wie beim Cinchonin, mit 14fach normaler Salzsäure ausgeführt wurden.

Nach acht Tagen schied sich in einem Rohre, das 7·4 *g* Base enthielt, beim Verdünnen mit Wasser nichts aus, und in einer Probe, die mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt wurde, entstand auch durch NH_3 kein Niederschlag. Als aber ohne Alkoholzusatz mit Ammoniak ausgefällt und mit Äther umgeschüttelt wurde, schieden sich 0·52 *g* einer unlöslichen Base ab, welche mit Salzsäure 0·43 *g* eines schwerlöslichen Salzes lieferten, das mit salzsaurem Hydrochlorcinchonin identisch ist.

Das Salz verflüssigte sich unter Schwärzung bei 264°, brauchte zur Lösung die fünffache Menge kochenden Wassers und die aus ihm abgeschiedene Base zeigte wie das Hydrochlorcinchonin den Fp. von 213°.

Nach 20 Tagen gab der Inhalt eines Rohres mit 6·8 *g* α-Isocinchonin beim Verdünnen mit Wasser eine Abscheidung von 1·02 *g* Hydrochlorcinchoninsalz und dann noch 0·9 *g* einer in Äther unlöslichen Base, die mit Salzsäure wieder 0·65 *g* unlösliches Chlorhydrat abschied.

In beiden Versuchen fand sich die Hauptmenge des α-Isocinchonins unverändert, und war insbesondere der versuchte Nachweis der Bildung von β-Isocinchonin ohne Erfolg. Die Addition von Salzsäure seitens des α-Isocinchonins ist daher von keiner anderen Veränderung des Alkaloides begleitet.

Die angeführten Daten zeigen, dass die Mengen von α-Isocinchonin, die in Zeiten bis etwa acht Tagen durch Aufnahme von Salzsäure wieder verschwinden, so gering sind, dass sie vernachlässigt werden können und die in der Tabelle für Hydrochlorcinchonin, beziehungsweise α-Isocinchonin angeführten Daten bis zu dieser Zeit zur Berechnung des »Umwandlungsverhältnisses« deshalb verwendbar sind. Dieses ist nun für die Zeiten von:

1	Tag	1 : 0·46,
2	Tagen	1 : 0·70,
3	»	1 : 0·74,
6	»	1 : 0·84,
7	»	1 : 0·87,
9	»	1 : 0·85,
13	»	1 : 1·15,
24	»	1 : 1·18.

Berücksichtigt man, dass bei kürzerer Einwirkung, wo noch wenig Additionsproduct entstanden und die Hauptmenge des Cinchoninsalzes unverändert ist, die nicht als Salz ausfallenden Mengen von Hydrochlorcinchonin, die dann erst mit Cinchonin durch CH_3 ausfielen, relativ mehr ins Gewicht fallen als bei längerer, so ist es erklärlich, dass anfänglich die Zahlen für das additionell verwandelte Cinchonin geringer sind, wie die späteren. Vom dritten Tag angefangen bis etwa zum neunten stimmen die »Umwandlungsverhältnisse« recht gut überein. Dass und warum sie von da ab und zwar zu Gunsten der Addition sich stark ändern, ist schon besprochen worden.

Cinchonin und Bromwasserstoffsäure.

Da zum Unterschied von Chlorwasserstoff auch 10fach normale Bromwasserstoffsäure so rasch addirt wird, dass Messungen möglich sind, wurden die Versuche ausser mit der 14fach auch mit der 10fach normalen Säure ausgeführt. Die Bestimmungen waren hier wieder relativ einfach ausführbar, da nur das bromwasserstoffsaure Hydrobromcinchonin in verdünnter (6fach normaler) Bromwasserstoffsäure sehr schwer löslich ist (etwa 1:800), die anderen in Betracht kommenden Salze aber sehr leicht.

Da bei dem relativ raschen Verlauf zu erwarten war, dass schon die Wärmetönung beim Lösen von Cinchonin in concentrirter Bromwasserstoffsäure von Einfluss sei, wurde statt der freien Base das saure bromwasserstoffsaure Salz, dargestellt aus cinchotinfreiem Bisulfat, verwendet.

Man erhält es sehr leicht, wenn dessen concentrirte wässerige Lösung mit der berechneten Menge Bromkalium, gelöst in wenig Wasser gemischt, der Mischung das gleiche Volum Alkohol zugesetzt, sodann das weingeistige Filtrat vom Kaliumsulfat bis zur Krystallisation eingedampft wird, in grossen Krystallen die nach einmaligem Umkrystallisiren ganz rein sind.

Bei jedem der in Folgendem beschriebenen Versuche mit Bromwasserstoffsäure wurde $7 \cdot 75\,g$ des Salzes, entsprechend $5\,g$ Cinchonin, feingepulvert in einer Flasche mit $30\,cm^3$ der Bromwasserstoffsäure übergossen, rasch der Kautschukstöpsel mit einem metallenen Verschluss eingedrückt und dann im Thermostaten selbst durch Schütteln die Lösung bewirkt, die in etwa einer Minute erfolgte. Die Verarbeitung der Lösung erfolgte derart, dass sie mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, eine Stunde unter Kühlung mit Eis geschüttelt, sodann filtrirt, mit $20\,cm^3$ 6fach normaler Bromwasserstoffsäure, dann mit $15\,cm^3$ Alkohol nachgewaschen und das ungelöste Hydrobromcinchoninsalz nach dem Trocknen gewogen wurde. Das Filtrat wurde mit noch $15\,cm^3$ Alkohol vermischt, mit NH_3 gefällt und wieder filtrirt. Aus dem Filtrat, in welchem in Folge des Alkoholzusatzes das α-Isocinchonin vollständig in Lösung geblieben war, wurde dieses durch dreimaliges Schütteln mit

Äther gewonnen, von welchem zuerst 50 cm^3, dann je 25 cm^3 verwendet wurden. Der Ätherrückstand wurde mit Normal-Salzsäure neutralisirt und sodann nach dem Concentriren durch Zusatz von etwas mehr als den berechneten Mengen Salzsäure und Jodkalium das saure jodwasserstoffsaure Salz gefällt. Dieses zeigte nach dem Umkrystallisiren die charakteristischen Eigenschaften. In einzelnen Fällen wurde auch das freie α-Isocinchonin abgeschieden und an Krystallform, Schmelzpunkt etc. identificirt.

Da die mit Äther ausgeschüttelte ammoniakalisch-wässerige Lösung Alkohol enthält, hält sie α-Isocinchonin in noch höherem Grade zurück als Wasser. In einigen Fällen wurde dieser Fehler bestimmt, indem die Flüssigkeit, durch Eindunsten vom Alkohol befreit, noch einmal in der erwähnten Art mit Äther geschüttelt wurde. Die in den Äther übergehenden Mengen von α-Isocinchonin brauchten übereinstimmend etwa 0·5 cm^3 Normal-HCl. Diese Correctur wurde in den Tabellen nicht gemacht.

Versuche mit 14fach normaler Bromwasserstoffsäure.

	Saures bromwasserstoffsaures Hydrobromcinchonin		In sehr verdünntem Alkohol unlösliche Base	Der Ätherextract braucht		Jodhydrat umkrystallisirt	
	Salz	ursprünglichem Cinchonin entsprechend		Kubikcentimeter N. HCl	Entsprechend α-Isocinchonin	Gewicht	entspricht α-Isocinchonin
1. 15 Minuten	3·92	2·17	1·48	2·7	0·81	0·96	0·52
2. 30 »	4·97	2·74	0·44	4	1·2	1·67	0·9
3. 3 Stunden	5·77	3·18	0·20	3	0·88	1·23	0·7
4. 6 »	6·17	3·41	0·17	2·5	0·75	1·09	0·6
5. 16 »	6·71	3·72	0·23	3	0·88	1·08	0·6
6. 40 »	7·59	4·37	0·19	1	0·29	—	—
7. 88 »	8·09	4·42	0·37	0·7	0·22	—	—

Erst bei Versuch 7 hatte die Flüssigkeit schon im Thermostaten reichlich Krystalle von Hydrobromcinchoninsalz abgeschieden, während bei kürzerer Dauer alle anderen Lösungen klar geblieben waren.

Bei den Versuchen 1 bis 5 ist die ätherlösliche Base, wie aus dem Vergleich der Zahlen, die aus der Titration der Base und aus der Wägung des in Substanz isolirten und überdies noch umkrystallisirten jodwasserstoffsauren Salzes hervorgehen, so gut wie ausschliesslich α-Isocinchonin.

Bei den Versuchen 6 und 7 konnte das charakteristische saure Jodhydrat nicht erhalten werden. Es ist darum zweifelhaft, ob α-Isocinchonin noch vorhanden ist.

Wie bei der Einwirkung von Salzsäure, nimmt die Menge an Hydrobromid mit der Zeit zu, die in verdünntem Alkohol unlösliche Base (Anfangs im Wesentlichen Cinchonin) ab, die des gebildeten α-Isocinchonins nimmt nur anfangs zu, und sinkt später.

Rechnet man zu den durch Titration gefundenen Mengen von α-Isocinchonin die $0 \cdot 5\,cm^3$ N.-HCl entsprechende zu, welche, wie früher erwähnt ist, der Bestimmung entgeht, und rechnet man wieder das Umwandlungsverhältniss von α-Isocinchonin zu Cinchonin, das sich in Hydrobromid verwandelt hat, indem man als Hydrobromid wieder nur die als bromwasserstoffsaures Salz gewogenen Mengen berücksichtigt, so findet man es durch diese Correctur bei den ersten fünf Versuchen mit

1	2	3	4	5
1 : 2·2	1 : 2·0	1 : 3	1 : 3·7	1 : 3·7,

also bei kürzerer Einwirkung im Durchschnitt mit 1 : 2·4, bei längerer mit 1 : 3·7, daher unter allen Umständen viel grösser als bei der Chlorwasserstoffsäure.

Sehr annähernd dasselbe »Umwandlungsverhältniss« tritt ein bei gleicher Concentration und 0°, und ebenso bei 25°, aber durch verdünntere, d. i. 10fach normale Säure.

14fach normale Bromwasserstoffsäure bei 0°.

Die Messungen erfolgten so wie früher, nur wurde das mit Äther ausgeschüttelte ammoniakalische Filtrat durch

Eindunsten von Alkohol befreit und nochmals ausgeäthert. In Folge dessen entfällt beim Umwandlungsverhältniss die früher angebrachte Correctur.

Die Lösung wurde durch Schütteln in Eiswasser beschleunigt. Dauer der zwei Versuche 30 und 65 Minuten.

	Saures bromwasserstoffsaures Hydrobromcinchonin		In verd. Alkohol unlöslich	Ätherextract	
	Salz	ursprüngliches Cinchonin		braucht Kubikcentimeter Normal-HCl	entspricht α-Isocinchonin
1. 30 Minuten..	1·85	1·02	3 38	1·06	0·32
2. 65 » ..	2·99	1·60	2·46	1·8	0·72

Das α-Isocinchonin wurde in das saure Jodhydrat übergeführt, das die charakteristischen Eigenschaften zeigte und der Menge nach der Berechnung nahezu entsprach.

Das Umwandlungsverhältniss ist daher

1.	2.
1 : 3·1	1·22.

10fach normale Bromwasserstoffsäure bei 25°.

Die Einwirkung erfolgt um Vieles langsamer, als die der 14fach Normalen. Nach 30 Minuten Dauer, nach welcher Zeit die 14fach normale sich an mehr wie die Hälfte des Cinchonins addirt hat, trat beim Verdünnen nicht die geringste Abscheidung ein, selbst als Salz eingeimpft wurde. Um festzustellen, ob überhaupt Einwirkung eingetreten war, wurde auf 100 cm^3 gebracht, aus 25 cm^3 die Base ausgefällt und in dieser nach sorgfältigem Waschen durch fünfstündiges Kochen mit verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat der Bromgehalt bestimmt. Das Bromsilber wiegt 0·010 *g*, entsprechend 0·0802 *g* Hydrobromcinchonin, also einer Umwandlung von 1·6% des ursprünglichen Cinchonins.

Die Versuche wurden deshalb 12, 24 und 48 Stunden lang vorgenommen. Im zweiten war etwas, im dritten schon reichlich bromwasserstoffsaures Hydrobromcinchonin auskrystallisirt. Die Messungen erfolgten wie bei der 14fach normalen BrH bei 0°.

Ebenso wie früher wurde durch Überführung der in Äther löslichen Base in das Dihydrojodid constatirt, dass sie grösstentheils α-Isocinchonin ist.

	In verdünntem BrH unlöslich		In verdünntem Alkohol unlöslich	Ätherextract	
	Salz	ursprüngliches Cinchonin		braucht Normal-HCl	entspricht α-Isocinchonin
12 Stunden...	1·37	0·76	3·6	0·9	0·27
24 » ...	2·42	1·34	2·82	1·7	0·51
48 » ...	3·38	2·05	—	1·5	0·45

Das Umwandlungsverhältniss ist demnach für

Stunden

12	24	48
1:2·8	1:2·6	1:4·3.

Aus allen Versuchen ergibt sich als wahrscheinliches Mittel 1:3.

14fach normale Bromwasserstoffsäure auf Hydrobromcinchonin bei 25°.

Das bromwasserstoffsaure Hydrobromcinchonin ist in concentrirter Bromwasserstoffsäure nicht in dem Maasse löslich, dass ganz ähnliche Bedingungen wie bei den früher beschriebenen Versuchen herzustellen gewesen wären. Es wurde daher in 30 cm^3 der Säure bloss 3 g des Salzes aufgelöst.

Nach 30 Minuten wurde in derselben Weise verfahren, wie früher beschrieben ist. Die ätherlösliche Base verbrauchte nur

0·2 *cm*³ N.HCl und gab ein nicht krystallisirendes saures Jodhydrat, daher ist Isocinchonin nicht entstanden. Das auf Zusatz von Wasser ausgefallene Salz wog 2·69 *g*. Durch einen Unfall war aber ein beträchtlicher Theil verloren gegangen, so dass die Menge von 3 *g* nicht weit abweichen wird. Unter den eingehaltenen Bedingungen verändert sich Hydrobromcinchonin nicht, es ist daher ausgeschlossen, dass dieses bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Cinchonin als Zwischenproduct das α-Isocinchonin liefert.

α-Isocinchonin und 14fach normale Bromwasserstoffsäure.

2 *g* zweifach bromwasserstoffsaures α-Isocinchonin in 30 *cm*³ Säure gelöst, drei Stunden bei 25° im Thermostaten belassen, schieden mit Wasser verdünnt 0·14 *g* eines in verdünnter Bromwasserstoffsäure unlöslichen Salzes ab, das nach Ansehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt der aus verdünntem Alkohol krystallisirten freien Base das von Cordier näher untersuchte Hydrobromcinchonindibromhydrat ist. Auf 7·75 *g* ursprüngliches Salz gerechnet, gibt das 0·54 *g* Hydrobromsalz, entsprechend 0·42 *g* α-Isocinchonin oder Cinchonin.

Wie ein Vergleich mit der früheren Tabelle zeigt, addirt das α-Isocinchonin Bromwasserstoff viel langsamer wie Cinchonin, so dass diese secundäre Reaction bei relativ kürzerer Einwirkung beim Cinchonin zu vernachlässigen ist.

Cinchonin und Jodwasserstoffsäure.

Wenn man nach der Vorschrift von Pum[1] durch Erwärmen von Cinchonin mit Jodwasserstoff das »Trihydrojodcinchonin« darstellt, gelangt man erst nach oft wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zu einem Präparat von richtigem Jodgehalt. Zur Zeit, als das auffiel, war es schwer verständlich, da jodwasserstoffsaures Cinchonin, an welches als Verunreinigung zu denken war, in verdünntem Alkohol sehr leicht löslich ist. Ausserdem wurde bemerkt, dass die Ausbeute an reinem Trihydrojodcinchonin viel geringer als die theoretische ist und

[1] Monatshefte, 1891.

dass aus den Mutterlaugen eine Reihe in Form, Löslichkeit und Jodgehalt unterschiedener Krystallisationen, endlich amorphe Verbindungen bei fractionellem Eindunsten entstehen, die in dem Maasse jodärmer werden, je leichter löslich sie sind.

Diese verschiedenen Fractionen haben sich als Gemenge der Jodwasserstoffsalze von Hydrojodcinchonin mit α-Isocinchonin, unverändertem Cinchonin und etwas β-Isocinchonin erwiesen, deren Trennung in folgender Weise gelingt.

Die feingeriebenen Salze werden mit schwach überschüssigem alkoholischen Ammoniak zerlegt und durch Wasser die Basen vollständig ausgefällt. Diese abgesaugt und gut gewaschen, trägt man in so viel concentrirte Salzsäure ein, dass die nach Bildung des sauren Chlorhydrates freibleibende Säure eben 16% ist. Dabei fällt das Hydrojodcinchonin als in verdünnter Salzsäure sehr schwer lösliches Chlorhydrat aus.

Das salzsaure Filtrat dieser Krystallisation wird mit Äther überschichtet und mit Ammoniak zerlegt, wobei man, um an α-Isocinchonin nichts zu verlieren, das alkoholisch-ammoniakalische Filtrat der ersten Fällung zugeben kann und trennt die ätherische Lösung von der abgeschiedenen ätherunlöslichen Base. Nach dem Abdestilliren des Äthers wird mit Normal-Schwefelsäure neutralisirt, mit Silbersulfat ein kleiner Jodgehalt ausgefällt, die zur Neutralisation nöthige Menge Normalsäure nochmals zugefügt, stark concentrirt und überschüssiges Jodkalium als Pulver eingerührt. Meist schon in der Hitze fällt das charakteristische gelbe Dijodhydrat von α-Isocinchonin aus. Die Mutterlauge von diesem wieder mit Ammoniak zerlegt und mit Äther ausgeschüttelt, gibt eine Base, deren neutrales Chlorhydrat nach einigem Stehen, besonders nach dem Einsäen, krystallisirt und β-Isocinchonin ist, wie Schmelzpunkt der Base und sonstige Eigenschaften zeigten.

Die dergestalt isolirten Mengen von α-Isocinchonin sind ziemlich beträchtlich. Aus 50 *g* eines jodwasserstoffsauren Salzes, das 40·4% Jod enthielt, von welchen 25·7 *g* als Jodwasserstoffsäure und der Rest, 14·7 *g*, additionell gebunden waren, wurden neben 17 *g* salzsaurem Hydrojodcinchonin 9 *g* rohes, nahezu jodfreies α-Isocinchonin abgeschieden, die 14 *g* reines saures jodwasserstoffsaures Salz gaben, und ähn-

liche Verhältnisse zeigte die Verarbeitung anderer Krystallisationen.

Die Thatsache, dass die aus den Mutterlaugen des Trihydrojodcinchonins isolirten Mengen von α-Isocinchonin sehr beträchtlich sind, zeigen, dass das α-Isocinchonin gewiss schon bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchonin und nicht etwa erst aus dem Trihydrojodcinchonin beim Eindampfen der Mutterlaugen gebildet worden ist.

Dieses gibt, wie zuerst Pum[1] beobachtet hat, allerdings unter Abspaltung von Jodwasserstoffsäure, Isocinchonin.

Die Zersetzlichkeit der Verbindung ist aber nicht so gross, dass sie das Auftreten so erheblicher Mengen an α-Isocinchonin schon beim Eindampfen der Lösungen erklären könnte, ausserdem wird bei ihrer Zerlegung, wie Lippmann und Fleissner[2] angeben und ich bestätigen kann, neben α-Isocinchonin, die von ihnen Allocinchonin genannte Base gebildet, die dem Cinchonin viel ähnlicher ist, wie dem α-Isocinchonin. Diese wurde in den verschiedenen Krystallisationen nicht aufgefunden, dafür, wie schon erwähnt, unverändert gebliebenes Cinchonin. Dieses wurde in einer der leichtlöslichsten Fractionen aus den früher erwähnten Mutterlaugen des Trihydrojodcinchonins nachgewiesen, die eine Base mit nur $1 \cdot 1\%$ Jod enthielt.

Ihr Gehalt an Hydrojodcinchonin war so gering, dass beim Eintragen in Salzsäure die Abscheidung von salzsaurem Hydrojodcinchonin nicht eintrat. Es wurde deshalb die freie Base, die 50 *g* betrug, in Schwefelsäure gelöst, mit Silbernitrat entjodet, der Silberüberschuss mit Salzsäure entfernt, die Base dann mit Ammoniak abgeschieden und mit Äther geschüttelt, wobei diesmal sehr viel ungelöst blieb. Aus dem Äther wurden wieder in Form des sauren Jodhydrates das α-Isocinchonin (10 *g* reines Salz) und aus dessen Mutterlaugen β-Isocinchonin (3 *g*) gewonnen. Die ätherunlösliche Base (30 *g*) mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, gab dicke, etwas verzerrte Prismen, die bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser sich nicht veränderten und mit Ammoniak zerlegt, eine Base gaben, die aus Alkohol krystallisirt, bei 252° (uncorr.) schmilzt.

[1] Monatshefte, 1892, 676.

[2] Monatshefte, 1893, 373.

Die Base, sowie ihr Sulfat zeigen grosse Ähnlichkeit mit dem Cinchonin, aber auch mit dem Tautocinchonin, das v. Cordier beim Abspalten von Bromwasserstoffsäure aus dem Hydrobromcinchonin erhalten hat, welche zwei Alkaloide wesentlich nur dadurch verschieden sind, dass das freie Cinchonin in Alkohol leichter löslich ist, wie das Tautocinchonin, dagegen sein Sulfat in Wasser schwerer wie das des Tautocinchonins.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei 20° vorgenommen, und zwar derart, dass zuerst das wiederholt aus Wasser umkrystallisirte Sulfat und die aus ihm abgeschiedene und aus Alkohol umkrystallisirte Base untersucht wurde (*A*), dann das nochmals umkrystallisirte Sulfat und die aus ihm neuerdings abgeschiedene freie Base (*B*).

Löslichkeit der Sulfate in Wasser bei 20°:

A) 5·0261 *g* Lösung hinterliessen 0·0888 *g* Rückstand, bei 110° getrocknet.
B) 5·2313 » » 0·0852 » » 110° »

A) 1 : 55.
B) 1 : 60.

Löslichkeit der Base in absolutem Alkohol:

A) 7·0120 *g* Lösung; Rückstand, bei 110° getrocknet, 0·0639 *g*.
B) 6·1659 » » » 110° » 0·0520

A) 1 : 108.
B) 1 : 117.

Da das Tautocinchonin bei 20° C. 143 Theile Alkohol und sein Sulfat 52 Theile Wasser braucht, liegt ganz bestimmt nicht dieses, sondern Cinchonin vor.

Um die Umwandlung des Cinchonins durch Jodwasserstoffsäure in α-Isocinchonin und Hydrojodcinchonin messend verfolgen zu können, waren die Schwierigkeiten zu überwinden, dass sowohl das jodwasserstoffsaure Salz des α-Isocinchonins, wie das des Hydrojodcinchonins bei mittleren Temperaturen in den Lösungsmitteln, die bei solchen Messungen anwendbar sind, äusserst schwer löslich sind, so auch in concentrirter Jodwasserstoffsäure, die Lösungen also nach kurzer Zeit inhomogen werden, es gelang dies durch Anwendung einer 10fach normalen

Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1·97), welche das α-Isocinchoninsalz leicht, das Hydrojodsalz allerdings schwer (1% etwa) löst, aber stark übersättigte Lösungen zu bilden vermag.

Es wurden je 9·66 *g* feinstgepulvertes, zweifach jodwasserstoffsaures Cinchonin ($C_{19}H_{22}N_2O.(HJ)_2+H_2O$), entsprechend 5 *g* Cinchonin mit 30 *cm*³ der Säure, die durch Schütteln mit gelbem Phosphor entfärbt war, übergossen, der Kautschukverschluss mit Draht befestigt und im Thermostaten (25°) bis zur Lösung geschüttelt.

Da die jodwasserstoffsauren Salze der zu bestimmenden zwei Basen in Wasser, Alkohol und verdünnter Jodwasserstoffsäure fast gleich löslich sind, wurde in folgender Weise untersucht.

Der Flascheninhalt wurde in etwas überschüssiges, starkes Ammoniak gegossen, welches in einer Kältemischung bis zum Gefrieren abgekühlt war, und dann geschüttelt, bis die abgeschiedene Base rein weiss und feinflockig war; diese wurde sodann mit Eiswasser gewaschen, scharf abgesaugt und dann in 6 *cm*³ concentrirter Salzsäure eingetragen, wobei das Hydrojodcinchonin als saures salzsaures Salz ungelöst bleibt. Nach 12 Stunden wurde filtrirt, mit wenig verdünnter (16%) Salzsäure nachgewaschen, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und mit 50 *cm*³ Äther geschüttelt. Hiebei wurde das ammoniakalische Filtrat von der erstmaligen Fällung zugegeben. Ein Theil der abgeschiedenen Base blieb dabei ungelöst, er wurde abgesaugt und mit Äther und Wasser gewaschen. Die vom Äther getrennte ammoniakalisch wässerige Lösung wurde noch zweimal mit je 25 *cm*³ Äther geschüttelt.

Der nach dem Abdestilliren des Äthers hinterbleibende Rückstand wurde mit $^1/_{10}$normalem HCl genau neutralisirt und aus der eingedampften Salzlösung durch Zufügung von concentrirter Salzsäure und festem Jodkali das α-Isocinchoninjodhydrat abgeschieden, das gewogen und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Es zeigte dann die sehr charakteristischen Formen.

Bei den drei ausgeführten Versuchen wurden bei allen Operationen möglichst gleiche Verhältnisse eingehalten.

Bei 35 Minuten Dauer war schon Trihydrojodcinchonin auskrystallisirt, bei 6 und 3 Minuten die Lösung aber noch klar.

	35 Minuten	6 Minuten	3 Minuten
Salzsaures Hydrojodcinchonin	5·82	4·20	2·99
Entspricht ursprüngl. Cinchonin	3·48	2·5	1·78
In Äther unlösliche Base	0·38	1·6	[1]
In Äther lösliche Base (α-Isocinchonin) braucht $^1/_{10}$n. HCl.	15	11	4
Entspricht ursprüngl. Cinchonin	0·45	0·33	0·12
α-Isocinchonindijodhydrat	0·52	0·68	nicht gewogen
Entspricht freier Base	0·28	0·37	—

Dass die ätherlösliche Base vorwiegend, wenn nicht ausschliesslich α-Isocinchonin ist, zeigt die gute Übereinstimmung der Zahlen, die sich aus der Titration und aus der Wägung des abgeschiedenen Salzes berechnen.

In dem Maasse, als die Menge an Hydrojodcinchonin zunimmt, steigt auch die von α-Isocinchonin, die der ätherschwerlöslichen Base nimmt ab. Diese ist ein Gemenge, in der ausser unverändertem Cinchonin auch kleinere Mengen von Hydrojodcinchonin enthalten sind. Auf eine Bestimmung dieser wurde verzichtet.

Die aus den Wägungen des salzsauren Hydrojodcinchonins berechneten Mengen von Cinchonin sind in Folge dessen zu klein, der Fehler dürfte aber in allen Fällen derselbe, die Zahlen also vergleichbar sein.

Die aus der Titration berechneten Mengen von α-Isocinchonin sind nach zwei Richtungen hin ungenau. Einmal nimmt der Äther auch etwas Hydrojodcinchonin, beziehlich unverändertes Cinchonin auf, das andere Mal geht α-Isocinchonin, das in kaltem Wasser sehr merklich löslich ist, nicht vollständig in Äther über; beide Fehler dürften absolut stets gleich gross sein, bei kleineren Mengen von α-Isocinchonin

[1] In Folge eines Unfalles konnte nicht gewogen werden, die Menge war sicher mehr wie 2 *g*.

muss aber der letztere mehr ins Gewicht fallen, also die relativen Verhältnisse mehr drücken, als bei grösseren.

Rechnet man aus den in Zeile 2 und 5 angeführten Zahlen das Verhältniss, das zwischen den Mengen von Cinchonin besteht, die in α-Isocinchonin, beziehlich in die additionelle Base übergegangen sind, also das »Umwandlungsverhältniss«, so findet man für die Dauer von

35 Minuten	6 Minuten	3 Minuten
1 : 7·7	1 : 7·5	1 : 14·9

Bei der Temperatur von 0° verläuft die Reaction viel langsamer und sie ist, da die Löslichkeit von Trihydrojodcinchonin noch geringer ist, noch weniger weit zu verfolgen. In Folge dessen ist das »Umwandlungsverhältniss« von vornherein als für das α-Isocinchonin ungünstig beeinflusst anzunehmen.

Bei demselben Mengenverhältniss wie früher trat erst nach 100 Minuten eine leichte Trübung ein, die Verarbeitung erfolgte wie zuvor beschrieben ist.

Salzsaures Hydrojodcinchonin.....	1·86 *g*
Entspricht ursprünglichem Cinchonin.....	1·11
In Äther lösliche Base (α-Isocinchonin) braucht $^1/_{10}$ normales HCl.....	4 cm^3
Entspricht ursprünglichem Cinchonin.....	0·11

Das Umwandlungsverhältniss ist 1 : 9·6, mit Berücksichtigung der Fehlerquellen daher in leidlicher Übereinstimmung mit dem bei 25° gefundenen.

14 fach Normale Jodwasserstoffsäure oder überhaupt stärkere als 10fach Normale ist sehr schwierig herzustellen und zu verwenden, verdünntere löst nur sehr wenig Hydrojodcinchonin, deshalb konnten Versuche mit anderen Concentrationen nicht ausgeführt werden.

Mit Berücksichtigung der früher auseinandergesetzten Fehlerquellen ist für Jodwasserstoff das Umwandlungsverhältniss von 1 : 8 das wahrscheinlichste.

α-Isocinchonin und Jodwasserstoffsäure.

Die Reaction wurde untersucht, um festzustellen, ob und mit welcher Geschwindigkeit sie eintritt und ob neben der Bildung einer additionellen Verbindung auch eine Umlagerung eintritt.

9·35 *g* saures jodwasserstoffsaures α-Isocinchonin ($C_{19}H_{22}N_2O.(HJ)_2$), entsprechend 5 *g* freier Base wurden in 30 *cm*³ 10fach normale Jodwasserstoffsäure gelöst, eine Stunde bei 25° im Thermostaten belassen. Die Lösung war noch ganz homogen. Sie wurde ähnlich, wie beim Cinchonin beschrieben ist, untersucht und gefunden, dass bis auf eine sehr kleine Menge einer in Äther unlöslichen, jodhältigen Base die entstanden war, und wahrscheinlich Hydrojodcinchonin ist, das α-Isocinchonin sich nicht verändert hatte.

Die ätherlösliche Base brauchte 15·4 *cm*³ $^1/_1$ normale Salzsäure, während sich für 9·35 *g* des verwendeten Salzes sich 16·6 *g* berechnen. Das aus dem α-Isocinchonin dargestellte Dijodhydrat zeigte die charakteristischen Eigenschaften.

Nachdem also bei 25° in 60 Minuten aus 9 *g* α-Isocinchoninsalz nur Spuren einer additionellen Verbindung entstanden waren, sind die Mengen, die bei den mit dem Cinchonin angestellten Versuchen aus dem gebildeten α-Isocinchonin entstanden sein können, so klein, dass sie auf die Versuchsergebnisse keinen Einfluss üben.

Es sei noch erwähnt, dass die Mutterlauge des jodwasserstoffsauren α-Isocinchonins, neuerdings auf freie Base verarbeitet, nach Abdestilliren des Äthers nur 0·2 *cm*³ normales HCl zur Neutralisation brauchte und kein schwerlösliches Chlorhydrat gab, deshalb β-Isocinchonin nicht nachweisbar ist.

Sehr rasch dagegen erfolgt die Addition bei 100°. Nach einstündigem Erhitzen einer wie früher concentrirten Lösung war der weitaus grösste Theil des α-Isocinchonins in die additionelle Verbindung übergeführt und selbst nach einer nur 3 Minuten langen Dauer des Versuches hatte ein grosser Theil der Base schon Jodwasserstoffsäure addirt.

Die Lösung von 10 *g* Salz in 30 *cm*³ Jodwasserstoffsäure (20 *cm*³ lösen nicht vollständig) begann nach 3 Minuten

Krystalle abzuscheiden; sie wurde sofort mit 40 cm^3 Wasser verdünnt und in Eis abgekühlt. Die Verarbeitung, wie beim Cinchonin vorgenommen, ergab, dass noch 1·05 g in Äther leicht lösliche Base verhanden ist, welche 1·75 g saures jodwasserstoffsaures α-Isocinchonin = 0·94 g Base gaben, demnach andere Basen in nachweisbaren Mengen wieder nicht entstanden waren.

Die bei diesen Versuchen entstandene additionelle Verbindung ist, wie bei einer anderen Gelegenheit ausführlicher gezeigt werden soll, in jeder Beziehung identisch mit dem Hydrojodcinchonin, welches aus Cinchonin und Jodwasserstoffsäure entsteht, und mit der Hydrojodverbindung, welche das β-Isocinchonin liefert. Alle drei Salze, sowie die aus ihnen freigemachten Basen stimmen in Schmelzpunkt, in Löslichkeitsverhältnissen und quantitativ, sowie qualitativ in den Zersetzungsproducten überein, die sie mit alkoholischem Kali erhitzt geben.

Cinchonin und Salpetersäure.

Salpetersäure wurde im Luftstrom vollständig entfärbt und hierauf auf das spec. Gew. 1·390 gebracht, welches einem Gehalt von 879 g Salpetersäure im Liter, demnach einer nahezu 14fach normalen Säure entspricht.

Das Cinchoninbinitrat, $C_{19}H_{22}N_2O(HNO_3)_2$, dessen Beschreibung ich in der Literatur nicht aufgefunden habe, entsteht sehr leicht in prächtigen, gut ausgebildeten Prismen, wenn das Cinchoninbisulfat mit der berechneten Menge Baryumnitrat ausgefällt und das Filtrat vom Baryumsulfat eingedampft wird. Man vermeide allzustarkes Einengen, da sonst Gelbbraunfärbung und saurer Geruch auftreten. Am zweckmässigsten engt man bis zum dünnen Syrup ein und fügt dann das gleiche Volum Alkohol zu. Das Salz krystallisirt dann zum grössten Theil in grossen, glänzenden Prismen. Das Salz verliert bei 100° so gut wie nichts an Gewicht, ist also krystallwasserfrei, in Wasser und Alkohol in der Kälte ziemlich schwierig, in der Hitze aber leicht löslich.

7·17 g, entsprechend 5 g Cinchonin, wurden in 30 cm^3 14fach normaler Salpetersäure gelöst, die, wie erwähnt,

vollständig farblos war und 47 Stunden bei 25° in den Thermostaten gestellt. Die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte und mit 50 cm^3 Alkohol vermischte Lösung wurde mit NH_3 ausgefällt, nach vollständigem Erkalten filtrirt, das Filtrat eingedampft und nach Zusatz von etwas NH_3 hintereinander mit 50, 25 und 25 cm^3 Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand war ganz krystallinisch; er wurde mit wenig Äther behandelt, der wieder nur Krystalle hinterliess. Da α-Isocinchonin immer ölig zurückbleibt, ist es gewiss nicht vorhanden. Die beiden Krystallisationen brauchten 0·2, beziehungsweise 0·05 cm^3 Normal-HCl zur Neutralisation, während eine gleichconcentrirte Salzsäure in derselben Zeit eine 7·25 cm^3 Normal-HCl äquivalente Menge von α-Isocinchonin bildet.

Damit ist festgestellt, dass Salpetersäure unter Bedingungen, unter welchen Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure erhebliche Mengen Cinchonin in α-Isocinchonin verwandeln, letzteres nicht bildet. Da aber Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure von 10 Mol. im Liter das gleiche Leitungsvermögen haben, ist der Unterschied darin zu suchen, dass nur die Salzsäure auf Cinchonin chemisch einzuwirken vermag.

Über ein Condensationsproduct aus Isobutyraldehyd und Benzaldehyd

von

Milan Josef Stritar.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1899.)

Vor einigen Jahren haben Fossek[1] und Reik[2] durch die Einwirkung alkoholischen Kalis auf ein Gemenge von 2 Molekülen Isobutyraldehyd und 1 Molekül Benzaldehyd einen Glykol von der Formel:

$$C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2OH$$

erhalten.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben habe ich nun Versuche angestellt, um womöglich den diesem Glykol entsprechenden Aldol zu bereiten, da ein solcher bei den bisher bekannten derartigen Condensationen stets als Zwischenproduct aufgetreten ist.

Zu diesem Zwecke habe ich Anfangs ein Gemisch gleicher Moleküle Isobutyraldehyd und Benzaldehyd mit dem gleichen Volumen gesättigter Pottaschelösung zu condensiren versucht. Es schied sich nach ungefähr 36 Stunden ein Product von bald syrupöser, bald butter- oder käseartiger Consistenz ab, das jedoch sehr bedeutende Quantitäten unveränderten Benzaldehydes enthielt. Nachdem die im Folgenden angeführten Analysen dargethan hatten, dass im vorliegenden Falle 2 Moleküle Isobutyraldehyd mit einem Moleküle Benzaldehyd in Reaction getreten waren, habe ich meinen weiteren Condensationsversuchen dieses Verhältniss zu Grunde gelegt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1890, 383.

[2] Daselbst, 1897, 598.

Darstellung und Verhalten der Verbindung $C_{15}H_{22}O_3$.

Schüttelt man ein diesen Verhältnissen entsprechendes Gemenge der beiden Aldehyde[1] mit dem gleichen Volumen vollkommen gesättigter Pottaschelösung (andernfalls tritt die Reaction überhaupt nicht oder erst nach sehr langer Zeit ein), so beobachtet man nach etwa 24 Stunden an der Gefässwand Schlieren, und die Flüssigkeitsschichten trennen sich nur mehr langsam und schwierig; unter Bildung einer Emulsion wird schliesslich die Masse breiartig, wobei sie sich um ein Zehntel ihres Volumens zusammenzieht und gelinde erwärmt. Nicht lange darauf fällt das Condensationsproduct unter starker Erwärmung plötzlich aus in Form von Anfangs weichen, nach dem Erkalten aber ziemlich harten, schneeweissen Krumen. Man trennt sie von der Pottaschelösung, löst sie nach mehrmaligem Waschen mit Wasser in der zweieinhalbfachen Menge Benzol, wäscht mit Wasser und trocknet mit Chlorcalcium, um sodann das Lösungsmittel im Vacuum über Paraffin verdunsten zu lassen. Die Ausbeute beträgt bei diesem Verfahren ungefähr 75% der berechneten Menge.

Durch mehrmalige Krystallisation kann das Product weiter gereinigt werden; es schmilzt dann zwischen 88 und 91°. Es kann zwar durch Waschen mit Petroläther und Aufbewahren über Paraffin von Benzaldehyd frei erhalten werden, doch gelingt es auf diesem Wege nicht, einen scharfen Schmelzpunkt zu erzielen. In diesem annähernd reinen Zustande erfolgt die Krystallbildung in benzolischer Lösung in dicken, concentrisch gruppirten Nadeln, die sich in fast allen gebräuchlichen organischen Solventien leicht lösen, am wenigsten noch in den niedrig siedenden Petrolkohlenwasserstoffen. In Wasser ist die Substanz unlöslich, doch wird sie noch von 50procentigem Weingeist aufgenommen. In Eisessig gelöst, fällt sie auf vorsichtigen Wasserzusatz in feinen Nädelchen aus, die einen Schmelzpunkt von 94° zeigen.

---

[1] Benzaldehyd frisch destillirt, Isobutyraldehyd durch Polymerisation gereinigt. Bei der Darstellung des letzteren aus Isobutylalkohol leistete das von Kahlbaum (B. B., 1896, 71) angegebene Siederohr vorzügliche Dienste.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

I. 0·2260 *g* Substanz gaben 0·5925 *g* Kohlensäure und 0·1810 *g* Wasser.

II. 0·2995 *g* Substanz gaben 0·7905 *g* Kohlensäure und 0·2370 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{11}H_{14}O_2$	$C_{15}H_{22}O_3$
C.....	71·50	71·98	74·16	72·00
H.....	8·89	8·79	7·87	8·80

Diese Analysenresultate sind nun eher mit der Formel $C_{15}H_{22}O_3$ in Einklang zu bringen, die einem Producte der Condensation von zwei Molekülen Isobutyraldehyd und einem Molekül Benzaldehyd entsprechen würde. Einigermassen überraschend, steht dieses Ergebniss in Übereinstimmung mit der bereits oben erwähnten, nachträglich ermittelten Thatsache, dass bei Anwendung eines äquimolekularen Gemenges der beiden Aldehyde und genauer Einhaltung der angegebenen Reactionsbedingungen stets eine ansehnliche Menge Benzaldehyd nicht in Reaction tritt.

Behufs weiterer Bestätigung wurde die Moleculargewichtsbestimmung durchgeführt. Da der Körper bei einer versuchsweise vorgenommenen Destillation selbst unter einem Drucke von 14 *mm* nicht unverändert überging, sondern sich glatt in seine Componenten spaltete, musste auf eine Bestimmung der Dampfdichte verzichtet werden. Dagegen führten die Methoden von Raoult-Beckmann, sowohl die ebullioskopische als die kryoskopische zum gewünschten Ziele.

I. Siedemethode.

(Lösungsmittel: Benzol; Siedepunkt 80·5°; Constante: 26·1.)

Gewicht des Lösungsmittels	Eingebrachte Substanz	Beobachtete Erhöhung	Daraus abgeleitetes Moleculargewicht	Berechnet
22·92	0·1605 *g*	0·068°	268·8	250
22·92	0·4135 *g*	0·175°	269·1	

II. Gefriermethode.

(Lösungsmittel: Benzol; Schmelzpunkt: 6°; Constante: 50.)

Gewicht des Lösungsmittels	Eingebrachte Substanz	Beobachtete Erniedrigung	Daraus abgeleitetes Molecular gewicht	Berechnet
16·95	0·2445 *g*	0·301°	239·6	250
16·95	0·6041 *g*	0·660°	269·5	

Es erscheint sonach als bewiesen, dass in unserem Falle zwei Moleküle Isobutyraldehyd und ein Molekül Benzaldehyd unter Bildung eines Condensationsproductes in Reaction getreten sind.

Dasselbe Product entsteht auch in guter Ausbeute unter der Einwirkung festen Ätzkalis auf ein Gemenge der beiden Aldehyde.

16 *g* Isobutyraldehyd und 12 *g* Benzaldehyd wurden mit einem erbsengrossen Stück Ätzkali in luftdicht verschlossener Flasche unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Nach einigen Tagen schied sich eine geringe Menge Kaliumbenzoat am Boden ab. Es begannen kleine glänzende Krystalldrusen des Condensationsproductes am Kalistückchen anzuschiessen, deren Menge während eines Monates zunahm. Sodann wurden sie von der Flüssigkeit getrennt und ähnlich wie das früher durch Kaliumcarbonat erhaltene Product gereinigt. Die Flüssigkeit, welche noch intensiv nach Benzaldehyd und Isobutyraldehyd roch, blieb weitere zwei Monate (ohne Zusatz von Kalihydrat) sich selbst überlassen, wobei sich noch eine ziemliche Menge krustenförmig verwachsener, dicker Krystalltafeln ausschied.

Die Eigenschaften des so erhaltenen Körpers waren dieselben, die bei dem nach früher beschriebener Methode mittelst Pottaschelösung erhaltenen beobachtet worden waren. Um jedoch diese Identität zweifellos nachzuweisen, habe ich auch diese Substanz der Elementaranalyse sowie der Molecular-gewichtsbestimmung unterworfen.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0·2012 *g* Substanz gaben 0·5290 *g* Kohlensäure und 0·1560 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_3$
C.....	71·71	72·00
H.....	8·61	8·80

Auch die Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode mit Beckmanns Apparat (Lösungsmittel: Benzol; Siedepunkt· 80·5°; Constante: 26·1) steht hiermit in bester Übereinstimmung.

Gewicht des Lösungsmittels	Eingebrachte Substanz	Beobachtete Erhöhung	Daraus abgeleitetes Molecular gewicht	Berechnet
20·86	0·0826 °	0·038°	272·0	250
20·86	0·1699 *g*	0·085°	250·0	
20·86	0·2729 *g*	0·145°	235·5	

Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen gelangte jedoch bloss die auf dem erstangegebenen Wege erhaltene Substanz zur Anwendung.

Eine gesättigte wässerige Lösung von Natriumacetat, während dreier Monate in Contact mit dem Gemisch der beiden Aldehyde, bewirkte hiebei keine Condensation.

Im Gegensatze zu den meisten bisher bekannten Aldolen zeichnet sich der Körper durch seine Beständigkeit gegen Lufteinwirkung sowie gegen Oxydationsmittel in der Kälte aus. Auch verträgt er in reinem Zustande mehrstündiges Erhitzen mit Wasser ohne nennenswerthe Zersetzung, wobei sich ein

Theil mit den Dämpfen verflüchtigt. Doch treten auch hier schon seine Spaltungsproducte, Isobutyraldehyd und Benzaldehyd, in noch wahrnehmbarer Menge auf. Indessen vermögen schon relativ sehr geringe Mengen von Verunreinigungen bei der erwähnten Operation den totalen Zerfall zu bewirken. Ähnlich wirkt verdünnte Essigsäure in der Wärme, leicht und vollständig aber erfolgt die Spaltung beim Kochen mit zehnprocentiger Schwefelsäure. Ich habe 5 *g* in dieses Weise behandelt und dann mit Wasserdampf abdestillirt. Die in dem nur sehr schwach sauren Destillat befindlichen Öltropfen wurden abgehoben und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei sie sich als ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Benzaldehyd erwiesen. Der Rest des Isobutyraldehydes konnte der wässerigen Flüssigkeit durch Äther entzogen werden. Ganz ähnlich, nur weit energischer wirkt verdünnte Kalilauge, doch wird in diesem Falle der abgespaltene Isobutyraldehyd sofort weiter verändert; sehr geringe Mengen des (an sich geruchlosen) Condensationsproductes verrathen sich durch den beim Erwärmen mit stark verdünnter Kalilauge auftretenden intensiven Geruch nach Benzaldehyd.

Auf ammoniakalische Silberlösung übt das vorliegende Präparat weder in der Kälte, noch beim Erhitzen eine reducirende Wirkung aus; erst auf Zusatz einiger Tropfen Kalilauge beginnt die Abscheidung eines Silberspiegels. Gleichzeitig ist aber deutlicher Benzaldehydgeruch wahrzunehmen, weshalb die Entstehung des Spiegels wahrscheinlich auf Rechnung der als Spaltungsproducte gebildeten Aldehyde zu setzen ist.

Der Zerfall beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure beweist, dass meine Verbindung nicht die Constitution eines Esters, gemäss der Formel

$$C_6H_5.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2O.CO.CH(CH_3)_2$$

oder einer ähnlichen, analog dem von Brauchbar und Kohn[1] untersuchten Oktoglykolisobutyrat besitzen kann, da sonst im Destillat Isobuttersäure oder Benzoësäure als Verseifungsproduct in reichlicher Menge hätten vorhanden sein müssen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1898, 16.

Eine »Paraldehydformel« mit drei Sauerstoffbindungen wäre wohl kaum in Betracht zu ziehen, da bisher wenigstens eine derartige Condensation durch alkalische Agentien nicht beobachtet worden ist.

Am nächstliegenden ist es vielmehr anzunehmen, dass in erster Phase ein Molekül Isobutyraldehyd mit einem Molekül Benzaldehyd zusammentritt unter Bildung eines normalen Aldols:

$$C_6H_5CHO + \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{|}{CH}}CHO = C_6H_5.\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{|}{CH}}.\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{|}{C}}.CHO$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH$$

an welches sich sodann ein zweites Molekül Isobutyraldehyd anlagert:

$$C_6H_5.\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{|}{CH}}.\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{|}{C}}.CHO + \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{|}{CH}}.CHO = C_6H_5.\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{|}{CH}}.\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{|}{C}}.\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{|}{CH}}.\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{|}{C}}.CHO$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH \qquad\qquad\quad OH$$

Verhalten gegen Hydroxylamin.

Um festzustellen, ob der vorliegende Körper freie Aldehydgruppen enthält, habe ich mich bemüht ein Oxim desselben darzustellen, allerdings mit negativem Erfolg.

3 *g* Substanz, in Weingeist gelöst, wurden mit der auf eine Carbonylgruppe berechneten Menge durch Natriumcarbonat in Freiheit gesetzten Hydroxylamins im Wasserbade während einiger Stunden nahe dem Sieden erhalten; dann wurde ungefähr die Hälfte des Weingeistes abdestillirt, wobei im Destillat kein Oxim, wohl aber Isobutyraldehyd in beträchtlicher Menge zu finden war; der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und im Schacherlischen Extractionsapparate mit Äther erschöpft. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb ein Syrup, der sich als ein, freien Benzaldehyd enthaltendes Gemenge der Oxime von Isobutyraldehyd und Benzaldehyd erwies.

Dieser offenbar eingetretene Zerfall des Productes konnte aber vielleicht durch etwas zu starkes Erwärmen der Lösung herbeigeführt worden sein. Ich habe es daher nicht unterlassen,

die Einwirkung bei sehr gelinder Wärme 48 Stunden hindurch vor sich gehen zu lassen, habe auch den Weingeist unter vermindertem Druck abdestillirt, ohne dass es mir gelungen wäre, neben freiem Isobutyraldehyd und Benzaldehyd und ihren Oximen (identificirt durch ihren Siedepunkt unter einem Drucke von 12 *mm*) ein Oxim des Condensationsproductes zu isoliren.

Da, wie aus dem Nachfolgenden ersichtlich, ein Phenylhydrazon mit Leichtigkeit zu erhalten war, habe ich die Versuche mit Hydroxylamin nicht weiter fortgesetzt.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Eine alkoholische Lösung von 5 *g* der Substanz wurde mit der auf einen Oxosauerstoff berechneten Menge reinen, frisch destillirten Phenylhydrazins versetzt und zwei Stunden im Wasserbade unter thunlichstem Luftabschluss auf 60—70° erwärmt. Die schwach röthlichgelb gefärbte Flüssigkeit wurde im Kolben erkalten gelassen und sodann ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht.

Nach kurzem Stehen begannen sich Krystallblättchen auszuscheiden, die nach zwei Tagen eine harte, trockene, gelblich gefärbte Krystallkruste bildeten. Die Masse wurde mit Weingeist verrieben, abgesaugt, nach wiederholtem Waschen mit Weingeist auf eine Thonplatte gestrichen und endlich im Vacuum völlig getrocknet. Sie stellte jetzt ein weisses, an der Luft dunkler werdendes Krystallpulver vom Schmelzpunkte 117° dar und gab deutlich die Lassaignische Stickstoffreaction.

In völlig reinem Zustande scheint die Substanz luftbeständig zu sein. Doch gelang es nicht, die jedenfalls nur sehr unbedeutenden Verunreinigungen zu entfernen, da beim Umkrystallisiren aus warmem Alkohol statt eines krystallisirten Productes meistens ein dunkel gefärbter Syrup resultirte, der in keiner Weise zur Krystallisation zu bringen war.

Trotzdem waren die bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen vollkommen befriedigend.

I. 0·2028 *g* Substanz gaben 0·5654 *g* Kohlensäure und 0·1348 *g* Wasser.

II. 0·2414 *g* Substanz gaben bei $B = 751·0$ *mm* und $T = 19·5°$ C. 22·0 cm^3 Stickstoff, abgelesen über 40procentiger Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{17}H_{20}N_2O$	$C_{21}H_{28}N_2O_2$
C	76·04	—	76·12	74·12
H	7·39	—	7·46	8·24
N	—	10·49	10·45	8·23

Höchstwahrscheinlich liegt also hier das Hydrazon des dem Fossek-Reikischen Glykols entsprechenden Aldols vor:

$$C_{17}H_{20}N_2O = C_6H_5.CH(OH)C(CH_3)_2CH = N.NH.C_6H_5,$$

dessen Entstehung unschwer einzusehen ist.

Hiedurch erscheint das Vorhandensein wenigstens einer Aldol-Kuppelung bewiesen und die Annahme gerechtfertigt, es habe sich zunächst ein Molekül Isobutyraldehyd mit einem Molekül Benzaldehyd zu einem Aldol condensirt. An dieses Condensationsproduct tritt sogleich ein zweites Molekül Isobutyraldehyd, was die Bildung des trimolecularen Körpers veranlasst. Dieses dritte Molekül steht aber mit den beiden anderen in einer ungleich loseren Bindung, weshalb es nicht unangebracht ist anzunehmen, dass ebendiese Bindung keine Kohlenstoffbindung sei. Vielmehr ist dieselbe meiner Meinung nach eine ätherartige und enthält das trimoleculare Product keine freie Aldehydgruppe.

Hiemit im Einklange steht das

Verhalten des Körpers bei der Einwirkung reducirender Agentien.

8 *g* des Präparates, in ungefähr 500 cm^3 50procentigem Weingeist gelöst, wurden mit dem Dreifachen der zur Reduction zweier Aldehydgruppen erforderlichen Menge amalgamirten Aluminiumbleches in üblicher Weise behandelt.

Nach einer Woche war das Aluminium vollständig verbraucht. Nunmehr wurde die Flüssigkeit von der abgeschiedenen

Thonerde durch Absaugen getrennt und durch Destillation im Vacuum stark eingeengt. Der Kolbeninhalt trübte sich durch ausgeschiedene Öltropfen, die alsbald erstarrten und sich als ziemlich reines, unverändertes Ausgangsmaterial erwiesen. Das von dem letzteren getrennte Filtrat gab beim Schütteln mit Äther an denselben Isobutyraldehyd und Benzaldehyd ab, die nach dem Abdestilliren des Äthers an ihrem Siedepunkt erkannt wurden. Irgend wahrnehmbare Mengen eines (höher siedenden) Glykols hatten sich nicht gebildet, auch gelang es nicht, Isobutylalkohol oder Benzylalkohol mit Sicherheit nachzuweisen. Vom Ausgangsmaterial wurden im Ganzen 6 *g* rein und nahe an 1·5 *g* in ihre Spaltungsproducte zerlegt wiedergewonnen.

Da somit Aluminiumamalgam, trotz seiner günstigen Eigenschaft, die Neutralität der Lösungen nicht zu stören, unverwendbar war, musste ein anderes Reductionsmittel versucht werden. Als solches verwendete ich, ungeachtet mancher Bedenken, vierprocentiges Natriumamalgam.

Bei der ausserordentlichen Zersetzlichkeit des Condensationsproductes war es vollkommen unthunlich, das Reductionsmittel auf die Substanz etwa in wässerig-weingeistiger Lösung einwirken zu lassen, da das auftretende Alkali im Vereine mit der selbst durch vorzügliche Kühlung nicht zu vermeidenden localen Erwärmung unzweifelhaft spaltend eingewirkt hätte.

Es wäre zwar möglich gewesen, durch successiven Zusatz genau titrirter Säure die Flüssigkeit stets annähernd neutral zu halten, doch dauert es immerhin eine gewisse, wenn auch nur kurze Zeit, bis das eben entstehende Natriumhydroxyd abgestumpft wird.

Ich habe mich daher verdünnter Essigsäure als Lösungsmittel bedient. 2 *g* Substanz wurden in Eisessig gelöst und so lange Wasser zugesetzt, bis sich eine bleibende Trübung bemerklich machte, welche dann durch Zusatz von etwas Eisessig wieder beseitigt wurde. Das Natriumamalgam wurde sodann in erbsen- bis bohnengrossen Stücken unter guter Kühlung eingetragen. Nach dem vollständigen Verbrauche des Amalgams wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge genau neutralisirt und durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther erschöpft.

Nach dem Verdunsten desselben wurde der Rückstand der fractionirten Destillation bei einem Drucke von 14—16 *mm* unterzogen, wobei Anfangs ein Weniges bei ungefähr 50° überging. Sodann folgte die Hauptmenge bei 72°, reichliche Quantitäten Benzaldehyd enthaltend. Es trat darauf wieder ein Stillstand in der Destillation ein, während das Thermometer auf 120° stieg. Nun destillirte wieder eine Fraction über, während gleichzeitig der Druck um einige Millimeter zunahm, ein Zeichen eingetretener Zersetzung. Auch dieser Antheil enthielt hauptsächlich Benzaldehyd neben wenig Isobutyraldehyd, wohl deswegen, weil derselbe unter einem so niedrigen Drucke nur schwierig zu verdichten ist. Der unbedeutende braungefärbte Rückstand roch gleichfalls ziemlich stark nach Bittermandelöl.

Die Substanz scheint somit auch diesmal entweder gar nicht oder doch erst nur nach vorhergegangener Zerlegung in ihre Bestandtheile angegriffen worden zu sein. Nachweisbare Mengen des Reikischen oder eines anderen, dem trimolecularen Condensationsproduct entsprechenden Glykols hatten sich nicht gebildet.

Verhalten bei der Oxydation.

Ich habe schon früher hervorgehoben, dass das in mancher Beziehung so ausserordentlich zersetzliche Präparat der Einwirkung von Oxydationsmitteln in der Kälte in hohem Grade widersteht. Verdünnte wässerige Chromsäurelösung zum Beispiel bleibt sogar bei nicht allzulangem Kochen so gut wie ohne jede Einwirkung, was auch von einer ziemlich concentrirten Auflösung von Chromsäure in Eisessig bei Zimmertemperatur behauptet werden kann.

Auch einpercentige Kaliumpermanganatlösung übt beim Stehen und Schütteln in der Kälte auf die in Wasser vertheilte Substanz kaum einen Einfluss aus. Erst beim Erwärmen auf ungefähr 70° tritt plötzlich eine Reaction ein. Hingegen greift angesäuerte Kaliumpermanganatlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur an.

Ich habe 10 *g* meiner Verbindung in fester Form auf diesem Wege zu oxydiren versucht. Zu der in Wasser aufgeschwemmten Substanz wurde absatzweise eine mit 6 *g* concentrirter Schwefel-

säure versetzte Lösung von 6 *g* $KMnO_4$ in der hundertfachen Menge Wasser gefügt und unter zeitweiligem Umschütteln sich selbst überlassen. Nach zwei bis drei Tagen konnte der ausgeschiedene Braunstein nebst der unveränderten Substanz abfiltrirt werden. Nachdem der erstere vermittelst schwefliger Säure entfernt worden war, hinterblieb eine grauweisse Materie (7·8 *g*), unveränderte Substanz. Beim Aufarbeiten der vom Braunstein abfiltrirten trüben Flüssigkeit trat neben geringen Quantitäten von Isobutyraldehyd und Benzaldehyd, die sich wohl erst beim Abdestilliren des Reactionsproductes im Wasserdampfstrome gebildet haben mochten, sowie von Kohlensäure, Essigsäure, Isobuttersäure und Benzoësäure ein neutrales, in Wasser unlösliches Öl von deutlich aromatischem Geruche zu Tage; seine nur geringe Menge gestattete jedoch keine weitere Reinigung, zumal da es unmöglich war, eine Krystallisation zu erzielen. Ich habe es daher auch nicht näher untersucht.

Diese Methode leidet an dem Übelstande, dass die zu oxydirende Substanz sich leicht zusammenballt, in diesem Zustande von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd umschlossen und so vor der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels geschützt wird, daher der unvollständige Verlauf der Reaction, die aber anderseits theilweise zu weit geht.

Auch wurde dieser Versuch nicht weiter fortgesetzt, da es mir gelungen ist, durch Anwendung eines mit Wasser mischbaren, gegen übermangansaures Kali widerstandsfähigen Lösungsmittels befriedigende Resultate zu erreichen. Zu diesem Zweck eignete sich ganz vorzüglich das von Herrn Prof. Zeisel mir freundlichst angerathene Pyridin. Zur Verwendung gelangte ein bei 114—116° übergehendes Handelsproduct, das durch mehrstündiges Erhitzen mit 5% seines Gewichtes an Kaliumpermanganat unter Zusatz von etwas Wasser gereinigt worden war.

10 *g* des Condensationsproductes wurden in 100 cm^3 Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 3 *g* Kaliumpermanganat (der auf eine Aldehydgruppe berechneten Menge) in 60 cm^3 Wasser unter Kühlung vermischt. Schon nach kurzer Zeit begann die Reaction, die innerhalb weniger Stunden beendet war. Doch konnte der Braunstein wegen seines anfänglich

colloidalen Zustandes erst nach zwei Tagen abfiltrirt werden. Er wurde sodann mit Weingeist gewaschen und diese Waschflüssigkeit, mit dem Filtrate vereinigt, im Vacuum bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur zum allergrössten Theile abdestillirt. Der Rückstand wurde mit 100 cm^3 Wasser übergossen und ein gleiches Flüssigkeitsquantum abdestillirt. Durch eine nochmalige Vornahme dieser Operation gelang es, einen von Pyridin völlig freien Destillationsrückstand zu erhalten. Derselbe stellte eine Anfangs durch ausgeschiedene Öltröpfchen stark getrübte Flüssigkeit dar, aus der beim Erkalten ein krystallisirter Körper ausfiel, wie sich bei der Untersuchung herausstellte, unveränderte Substanz, im Gewichte von 6·6 *g*. Das Filtrat will ich der Kürze halber mit *A* bezeichnen.

Das Pyridin enthaltende Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden des Geruches übersättigt und im Wasserdampfstrome destillirt. Die übergegangene Flüssigkeit wurde, da sie deutlich den Geruch des Pyridins zeigte, mit Schwefelsäure in reichlichem Überschuss versetzt und mit Äther erschöpft. Nach dem Abdunsten desselben hinterblieb eine geringe, zur Untersuchung nicht ausreichende Menge (kaum 0·25 *g*) desselben Öles, dessen ich bereits bei der Beschreibung des Oxydationsversuches mit saurer Permanganatlösung Erwähnung gethan habe.

Zur Gewinnung der allenfalls gebildeten flüchtigen Säuren wurde das oben erwähnte Filtrat *A* mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und alles Flüchtige mit Wasserdampf abgeblasen. (Der Rückstand sei = *B*.) Das Destillat verbrauchte bei der Titration 30 cm^3 Natronlauge, entsprechend ungefähr 0·3 *g* Natriumhydroxyd. Die getrockneten Natronsalze (sie wogen 0·9 *g*) wurden zur Abscheidung der Säure mit einer der früher angewandten Lauge äquivalenten Menge titrirter Schwefelsäure zerlegt und die Säuren mit Wasserdampf übergetrieben. Aus der wässerigen Lösung konnte durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff Benzoësäure, mit etwas Isobuttersäure verunreinigt, gewonnen und auf mikroskopischem Wege durch ihre charakteristischen Formen identificirt werden. Die dergestalt von Benzoësäure befreite Flüssigkeit gab an Äther Isobuttersäure ab, welche durch ihr Silbersalz erkannt wurde.

Es hatte sich ungefähr doppelt soviel Isobuttersäure als Benzoësäure gebildet.

Aus dem nunmehr von allen flüchtigen Säuren freien Retortenrückstand *B* schied sich nach dem Einengen ein Körper in weissen Flocken aus, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unscharf bei 123—124° schmolz. Eine weitere Quantität desselben Productes konnte der Mutterlauge mit Hilfe von Äther entzogen werden. Beide Partien (zusammen ungefähr 1 *g*) zeigten ein vollkommen übereinstimmendes Verhalten und gaben sich als eine nur wenig verunreinigte Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O_3$ zu erkennen. Hier die Ergebnisse der Elementaranalyse:

0·1639 *g* Substanz gaben 0·4083 *g* Kohlensäure und 0·1070 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_4$
C.....	67·94	68·04	66·13
H.....	7·25	7·21	8·27

Eine Säure von gleicher Zusammensetzung, Phenyloxypivalinsäure, haben Fittig und Jayne[1] nach der Perkin'schen Reaction aus Benzaldehyd, Natriumisobutyrat und Isobuttersäureanhydrid erhalten, während Ott[2] dieselbe genauer untersucht und einige Derivate derselben dargestellt hat. Mit den von den genannten Autoren angegebenen Eigenschaften dieser Säure stimmen die von mir an der meinigen beobachteten vollkommen überein.

Sie ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem dagegen schwer löslich und wird unter Benützung dieses Umstandes in Form von feinen Nadeln erhalten. Zur weiteren Reinigung habe ich einen Theil aus einem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Äther umkrystallisirt, wie dies auch Fittig und Jayne gethan haben; nach dieser Behandlung

---

[1] Annalen, *216*, 115.

[2] Daselbst, *227*, 61.

zeigte sie den Schmelzpunkt von 133°, welcher mit dem in der Literatur angegebenen (134°) genügend übereinstimmt.

Zum Nachweise der Identität habe ich ein Silbersalz und ein Baryumsalz dargestellt.

Silbersalz.

Die Säure wurde in etwas Wasser vertheilt und die berechnete Menge Ammoniak zugegeben. Ein geringer Rückstand wurde durch ein Baumwollfilterchen entfernt und das klare Filtrat mit der theoretischen Menge fünfprocentiger Silbernitratlösung versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser bis zum Verschwinden der Ammoniakreaction gewaschen und nach dem Trocknen im Vacuum zur Analyse verwendet. Um die Säure wiedergewinnen zu können, habe ich das Silber mit Salzsäure als Chlorsilber ausgefällt, dieses zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, mit Äther und wieder mit Alkohol durch Decantation gewaschen, endlich den auf das Filter gebrachten Rückstand in der üblichen Weise behandelt.

0·2701 *g* Substanz lieferten 0·1260 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3Ag$
Ag	35·11	35·52

Obschon sich hieraus ziemlich zweifellos ergibt, dass meine Säure mit der von Fittig und Jayne sowie von Ott erhaltenen identisch ist, habe ich noch nach der von Letzterem befolgten Methode ein

Baryumsalz

dargestellt.

Dasselbe krystallisirte aus heissem Wasser in dünnen, glänzenden Blättchen und gelangte in lufttrockenem Zustande zur Analyse.

0·1032 *g* Substanz verloren, bei 100° getrocknet, 0·0192 *g* Wasser und lieferten 0·0368 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba+6H_2O$
H_2O	18·60	17·12
Ba.....	20·97	21·71

Es würde sich hieraus der Krystallwassergehalt mit 6 Molekülen berechnen, wogegen Ott nur 4 Moleküle gefunden hat. Eine Wiederholung der Analyse ist mir mangels genügender Substanzmengen nicht möglich gewesen, und muss daher diese Frage als gegenwärtig noch ungelöst bezeichnet werden.

Sieht man übrigens von der Wasserbestimmung ab, so ergibt sich als Gehalt der trockenen Substanz:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba$
Ba	25·76	26·19,

welches Resultat in Anbetracht der geringen angewendeten Substanzmenge wohl noch befriedigend ist.

Berücksichtigt man noch, dass die Entstehung der Fittig-Ott'schen Phenyloxypivalinsäure nach der Gleichung

$$C_6H_5CHO+CH(CH_3)_2COOH = C_6H_5CH(OH).C(CH_3)_2.COOH$$

der Entstehungsweise eines Aldols nach der Würtzischen Synthese, in unserem Falle:

$$C_6H_5CHO+CH(CH_3)_2CHO=C_6H_5CH(OH)C(CH_3)_2.CHO$$

vollkommen analog ist, so kann darüber wohl kein Zweifel bestehen, dass die durch Oxydation meines Condensationsproductes mit Kaliumpermanganat erhaltene Säure wirklich Phenyloxypivalinsäure darstellt und die in der Formel

$$C_6H_5.\underset{\underset{OH}{|}}{CH}.\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}.COOH$$

ausgedrückte Constitution besitzt.

Damit erscheint nun aber auch bewiesen, dass das genannte Condensationsproduct wenigstens elf direct aneinander gebundene Kohlenstoffatome enthält; wie die übrigen vier des zweiten Isobutyraldehydmoleküles an den ersten Complex gebunden sind, ist fürs Erste noch ungewiss und sollen die Versuche in dieser Richtung von anderer Seite fortgesetzt werden, da mir die Fortführung derselben aus äusseren Gründen erschwert ist.

Es obliegt mir nun noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, für die ausserordentliche Liebenswürdigkeit zu danken, mit der er mich bei der Ausführung obiger Versuche unterstützt und gefördert hat.

Zur Kenntniss des Anemonins

(II. Mittheilung über Anemonin)

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1899.)

In einer ersten Mittheilung über Anemonin[1] habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass dieser Pflanzenstoff als Stammsubstanz des Cantharidins anzusprechen sei, und habe Versuche in Aussicht gestellt, welche dahin abzielen sollten, die möglicherweise nach dem Schema

$$\underset{\text{Anemonin}}{C_{10}H_8O_4} + 4H = \underset{\text{Cantharidin}}{C_{10}H_{12}O_4}$$

verlaufende Reaction zu realisiren.

Die Verfolgung dieses Planes nöthigte zu einer Revision der bislang geltenden Spiegel'schen Cantharidinformel, deren Unhaltbarkeit gezeigt, und die durch ein neues, allen Reactionen dieses Körpers Rechnung tragendes Configurationsschema ersetzt werden konnte.[2]

Da somit die Frage nach der Constitution des Cantharidins und seiner Isomeren bis zu einem gewissen Grade als gelöst betrachtet werden kann, erscheint es an der Zeit, die Untersuchung des Anemonins wieder aufzunehmen, und sollen die folgenden Zeilen die Richtung skizziren, in welcher die dies-

---

[1] Monatshefte für Chemie, 17, 283.

[2] Hans Meyer, Über das Cantharidin. Monatshefte für Chemie, 18, 393. — Die Isomerien des Cantharidins. Monatshefte für Chemie, 19, 707.

bezüglichen Versuche unternommen werden, vor Allem aber auch ein Beitrag zur Kenntniss des

Ersten Reductionsproductes des Anemonins

gegeben werden.

Im Jahre 1878 hat M. Hanriot eine Studie über das Anemonin publicirt, in welcher er auch die Einwirkung von Reductionsmitteln auf diesen Pflanzenstoff behandelt.[1]

Während weder Zinkstaub, noch Jodwasserstoffsäure beim Anemonin selbst zu einer glatten Reaction führten, der grösste Theil der Substanz vielmehr bei der erforderlichen hohen Temperatur zerstört wurde, gelang es Hanriot, ein Bromderivat zu erhalten, welches sich als der Reduction leicht zugänglich erwies.

Hanriot ertheilt seinem Tetrabromid die Formel $C_{15}H_{12}O_6Br_4$ und dem Anemonin selbst die entsprechende für C_{15} geltende Moleculargrösse.

Da seither von Bekurts[2] und von mir[3] die Formel mit C_{10} begründet worden war, erschien das mit letzteren Bestimmungen unvereinbare Resultat der Untersuchungen des französischen Forschers einer Überprüfung bedürftig.

Nach Hanriot löst man den Pflanzenstoff in Chloroform, fügt Brom hinzu und lässt bis zur Entfärbung stehen. Nach dem Verjagen des Chloroforms soll dann das Tetrabromid krystallisirt zurückbleiben und wird durch Waschen mit Äther von gummiartigen Schmieren befreit.

Bei in verschiedener Weise modificirter Wiederholung dieses Versuches konnte ich ebensowenig wie bei genauer Befolgung der angegebenen Vorschrift den gesuchten Körper erhalten; die nach dem Waschen mit Äther zurückbleibende Substanz erwies sich vielmehr als unverändertes Anemonin und die extrahirten, gelb bis braun gefärbten, unkrystallisirbaren Schmieren enthielten alles Brom.

Beispielsweise lieferten 0·5 *g* Anemonin, in angeführter Weise behandelt, nach entsprechender Reinigung mit kaltem

---

[1] Bull. soc. chim. (II), 47, 683.

[2] Arch. für Pharm., 230, 182 (1892).

[3] Monatshefte für Chemie, 17, 283.

Zur Kenntniss des Anemonins

(II. Mittheilung über Anemonin)

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1899.)

In einer ersten Mittheilung über Anemonin[1] habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass dieser Pflanzenstoff als Stammsubstanz des Cantharidins anzusprechen sei, und habe Versuche in Aussicht gestellt, welche dahin abzielen sollten, die möglicherweise nach dem Schema

$$\underset{\text{Anemonin}}{C_{10}H_8O_4} + 4H = \underset{\text{Cantharidin}}{C_{10}H_{12}O_4}$$

verlaufende Reaction zu realisiren.

Die Verfolgung dieses Planes nöthigte zu einer Revision der bislang geltenden Spiegel'schen Cantharidinformel, deren Unhaltbarkeit gezeigt, und die durch ein neues, allen Reactionen dieses Körpers Rechnung tragendes Configurationsschema ersetzt werden konnte.[2]

Da somit die Frage nach der Constitution des Cantharidins und seiner Isomeren bis zu einem gewissen Grade als gelöst betrachtet werden kann, erscheint es an der Zeit, die Untersuchung des Anemonins wieder aufzunehmen, und sollen die folgenden Zeilen die Richtung skizziren, in welcher die dies-

---

[1] Monatshefte für Chemie, 17, 283.

[2] Hans Meyer, Über das Cantharidin. Monatshefte für Chemie, 18, 393. — Die Isomerien des Cantharidins. Monatshefte für Chemie, 19, 707.

bezüglichen Versuche unternommen werden, vor Allem aber auch ein Beitrag zur Kenntniss des

Ersten Reductionsproductes des Anemonins

gegeben werden.

Im Jahre 1878 hat M. Hanriot eine Studie über das Anemonin publicirt, in welcher er auch die Einwirkung von Reductionsmitteln auf diesen Pflanzenstoff behandelt.[1]

Während weder Zinkstaub, noch Jodwasserstoffsäure beim Anemonin selbst zu einer glatten Reaction führten, der grösste Theil der Substanz vielmehr bei der erforderlichen hohen Temperatur zerstört wurde, gelang es Hanriot, ein Bromderivat zu erhalten, welches sich als der Reduction leicht zugänglich erwies.

Hanriot ertheilt seinem Tetrabromid die Formel $C_{15}H_{12}O_6Br_4$ und dem Anemonin selbst die entsprechende für C_{15} geltende Moleculargrösse.

Da seither von Bekurts[2] und von mir[3] die Formel mit C_{10} begründet worden war, erschien das mit letzteren Bestimmungen unvereinbare Resultat der Untersuchungen des französischen Forschers einer Überprüfung bedürftig.

Nach Hanriot löst man den Pflanzenstoff in Chloroform, fügt Brom hinzu und lässt bis zur Entfärbung stehen. Nach dem Verjagen des Chloroforms soll dann das Tetrabromid krystallisirt zurückbleiben und wird durch Waschen mit Äther von gummiartigen Schmieren befreit.

Bei in verschiedener Weise modificirter Wiederholung dieses Versuches konnte ich ebensowenig wie bei genauer Befolgung der angegebenen Vorschrift den gesuchten Körper erhalten; die nach dem Waschen mit Äther zurückbleibende Substanz erwies sich vielmehr als unverändertes Anemonin und die extrahirten, gelb bis braun gefärbten, unkrystallisirbaren Schmieren enthielten alles Brom.

Beispielsweise lieferten $0{\cdot}5\,g$ Anemonin, in angeführter Weise behandelt, nach entsprechender Reinigung mit kaltem

[1] Bull. soc. chim. (II), 47, 683.

[2] Arch. für Pharm., 230, 182 (1892).

[3] Monatshefte für Chemie, 17, 283.

Äther circa 0·3 *g* eines krystallisirten bromfreien Rückstandes, der bei 146—148° schmolz und der Analyse nach aus Anemonin bestand.

0·2014 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·458 *g* CO_2 und 0·0836 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_8O_4$	Gefunden
C.....	62·5	62·02
H.....	4·17	4·61

Das Tetrabromid von Hanriot scheint daher bis auf Weiteres aus der Literatur zu streichen, die von diesem Forscher analysirte Probe dürfte ungenügend gereinigtes Anemonin gewesen sein, das dann weiter zur Reduction benützt wurde.

Wirklich lässt sich reines Anemonin nach dem für das »Tetrabromid« angewandten Verfahren reduciren; während ich aber auch hier, die Zusammensetzung des Reductionsproductes betreffend, von Hanriot's Analysen abweichende Zahlen gewärtigen zu müssen glaubte, erhielt ich zu meinem grossen Erstaunen ein Product, das in seinen Eigenschaften und seiner empirischen Zusammensetzung mit dem von Hanriot beschriebenen Hydroanemonin $C_{15}H_{20}O_6H_2O$ vollkommen übereinstimmte!

3 *g* Anemonin wurden mit 100 cm^3 Alkohol und ebensoviel concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt und successive 15 *g* chemisch reines Zink in granulis eingetragen. Die Flüssigkeit wird nach und nach rothgelb. Man erhitzt weiter, bis die Färbung wieder verschwunden, unter steter Erneuerung von concentrirter Salzsäure und Alkohol. Nach etwa sechs Stunden ist die Reaction zu Ende.

Man filtrirt, verdünnt mit Wasser und schüttelt die milchig getrübte Flüssigkeit sechsmal mit je 50 cm^3 Chloroform aus. Dasselbe hinterlässt einen schwach gelblich gefärbten Rückstand, der, anfänglich syrupös, nach dem Anrühren mit etwas leichtflüchtigem Ligroin und beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum nach einigen Tagen in eine farblose Krystallmasse

übergeht, die durch Abpressen von einer öligen, unangenehm riechenden Beimengung getrennt wird.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Chloroform wurden feine farblose Nädelchen oder Plättchen erhalten, anscheinend einheitlich und fast unzersetzt flüchtig, aber von unscharfem Schmelzpunkte. Es wurden Fractionen vom Schmelzpunkte 51—78° erhalten; eine Probe der Hauptfraction, die sich bei 74—76° verflüssigte, wurde verbrannt.

0·1886 *g* gaben 0·1180 *g* H_2O und 0·393 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	56·83
H	6·95

Hanriot hatte für sein Hydroanemonin die ähnlichen Werthe

C	57·13
H	7·11

erhalten und der bei 78° schmelzenden Substanz die Formel

$$C_{15}H_{20}O_6, H_2O$$

ertheilt, welche verlangt:

C	57·32
H	7·04

Dieses befremdliche Resultat erschien nun vorerst ganz räthselhaft, zumal da auch die Titration der in Alkohollösung deutlich sauer reagirenden Substanz einen unerwarteten Werth lieferte.

0·1563 *g* einer bei 70—73° schmelzenden Probe wurden in neutralisirtem Alkohol gelöst und mit zehntelnormalem KOH titrirt. Zur Neutralisation wurden 0·033 *g* Kali verbraucht.

Daraus berechnet sich

	für eine einbasische Säure	zweibasische
das Moleculargewicht	265	530.

Sollte dem Anemonin doch die Formel $C_{15}H_{12}O_6$ zukommen?

Dem widersprachen allerdings Beckurts und meine früheren Moleculargewichtsbestimmungen; es war aber immerhin möglich, dass mein vorliegendes Material, das ebenso wie das von Hanriot benützte aus *Anemone pulsatilla* bereitet worden war, mit der Substanz aus *Anemone pratensis* und *Ranunculus sceleratus* und *acris*, das zu meinen früheren Versuchen gedient hatte, nicht identisch und etwa polymer sei.

Es wurden daher mit dem Ausgangsmateriale einige Moleculargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode ausgeführt.

Lösungsmittel: Benzol. Apparat von Beckmann.

Versuch	Gewicht der Substanz in Gramm	Benzol in Gramm	Siedepunkterhöhung	Moleculargewicht		
				gefunden	berechnet für $C_{10}H_8O_4$	berechnet für $C_{15}H_{12}O_6$
1	0·1069	11 15	0·150° C.	170		
2	2024	11·15	0·285	170	192	288
3	3051	11·15	0·395	162		

Den Anemonin ist darnach endgiltig die Formel

$$C_{10}H_8O_4$$

zuzuweisen.

Da nun bei der Reduction kaum eine Polymerisation stattgefunden haben konnte, da sich ausserdem ergab, dass beim wiederholten Umkrystallisiren der Substanz aus Wasser eine gewisse Veränderung derselben stattfand, insofern als dieselbe auf dem Wasserbade nur mehr theilweise verflüssigt wurde, so drängte sich die Vermuthung auf, dass der Alkohol sich an der Reaction betheiligt habe, das Reductionsproduct partiell in einen Ester verwandelt sei.

Damit harmonirte der negative Erfolg mehrfach unternommener Versuche, die Reduction des Anemonins mit wässeriger Salzsäure durchzuführen; in diesem Falle konnten stets nur geringe Mengen eines unkrystallisirbaren Syrups durch Chloroformextraction erhalten werden.

Der sichere Beweis für die Annahme des Vorliegens einer äthoxylhaltigen Substanz wurde indessen durch eine Bestimmung nach dem Zeisel'schen Verfahren erbracht.

0·1887 *g* lieferten 0·2165 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C_2H_5O	22·04

Anticipiren wir für den vollkommen alkylirten reducirten Ester die Formel

$$C_{10}H_{12}O_5(C_2H_5)_2,$$

so ergibt sich der Estergehalt der untersuchten Probe zu 65%.

Unter Benützung dieser Zahl und der aus der Titration gefundenen Moleculargrösse berechnet sich mit Hilfe der Gleichung

$$65.270+35\,x = 100.265$$

das Moleculargewicht des nicht äthylirten Reductionsproductes in erster Annäherung zu 250.

Wie später gezeigt werden wird, besitzt das Verseifungsproduct thatsächlich das Moleculargewicht 230 und die Formel $C_{10}H_{14}O_6$.

Die zur Elementaranalyse verwendete Probe, welche, dem höheren Schmelzpunkte entsprechend, weniger Ester enthalten hat, bestand offenbar aus ungefähr gleichen Mengen Ester und freier Säure, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich wird.

In 100 Theilen:

	Berechnet für			Gefunden
	$C_{10}H_{12}O_5(C_2H_5)_2$	$C_{10}H_{14}O_6$	Mittel	
C.....	62·22	52·17	57·2	56·83
H	8·14	6·09	7·1	6·95

Somit erscheinen auch Hanriot's Beobachtungen, soweit sie sein Hydroanemonin betreffen, in befriedigender Weise erklärt.

Da durch fractionirtes Krystallisiren keine vollständige Trennung der beiden Bestandtheile zu erreichen war, wurde das Product verseift.

Die Substanz wurde mit sehr verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle einige Stunden gekocht, oder noch besser mit Wasser und Bromkohle.

Nach dem Filtriren und Concentriren erhält man dann feine farblose Krystallblättchen, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein sind und den constanten Schmelzpunkt 151—153 zeigen. Die Elementaranalyse ergab mit der Formel $C_{10}H_{14}O_6$ harmonirende Werthe.

I. 0·2100 *g* gaben 0·1156 *g* H_2O und 0·3996 *g* CO_2.
II. 0·1838 *g* gaben 0·1074 *g* H_2O und 0·3520 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_6$	Gefunden I	Gefunden II
C	52·17	51·89	52·23
H	6·09	6·12	6·48

Dass die entstandene Substanz eine zweibasische Säure sei, liess sich durch Titration erweisen.

0·2644 *g*, in Wasser gelöst und unter Verwendung von Phenolphtaleïn mit zehntelnormaler KOH versetzt, verbrauchten zur Neutralisation 0·1312 *g* KOH.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_{12}O_4(COOH)_2$	Gefunden
KOH	48·8	49·6

Daraus ergibt sich das

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_6$	Gefunden
Moleculargewicht	230	226·7

Anemonolsäure $C_8H, G(COOH)_2, H_2O$.

Der so erhaltene Körper stellt offenbar die dem Anemonin entsprechende Oxysäure vor, und sei deswegen als Anemonolsäure bezeichnet.

Wenngleich der Nachweis einer Hydroxylgruppe in derselben noch nicht mit wünschenswerther Schärfe direct durch Darstellung eines reinen Acetylderivates gebracht werden konnte, so ist doch das Verschwinden des Carbonylsauerstoffes bei der Aufnahme der beiden Wasserstoffatome sowohl aus der herabgeminderten Empfindlichkeit der Substanz gegen Sodapermanganat, als auch vor Allem aus der Indifferenz der Anemonolsäure gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung und Semicarbazid ersichtlich.

Die Anemonolsäure bildet in reinem Zustande prächtige farblose Plättchen von starkem Glasglanze, wenn sie aus Wasser, concentrisch gruppirte Nadeln, wenn sie aus verdünnter Salzsäure auskrystallisirt wurde. Sie löst sich leicht in heissem, mässig in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, fast gar nicht in Äther. Chloroform und Essigäther nehmen sie in grosser Menge auf. Die Salze sind leicht löslich, mit Ausnahme der Silberverbindung.

Anemonolsaures Silber.

Wird eine mit Kalilauge vorsichtig neutralisirte wässerige Anemonolsäurelösung mit Silbernitrat versetzt, so fällt ein voluminöser farbloser Niederschlag der Silberverbindung aus.

Das Salz bildet nach dem Trocknen im Vacuum ein weisses glänzendes Pulver, das ziemlich lichtbeständig ist. Mit trockenem Äther oder Methylalkohol überschichtet, reagirt die Substanz schon bei Zimmertemperatur mit Jodmethyl; nach zwölfstündigem Stehen filtrirt man vom gebildeten Jodsilber ab und verjagt das Lösungsmittel durch Erhitzen auf dem Wasserbade.

Der restirende, fast farblose Syrup erstarrt in der Kälte binnen Kurzem zu einer strahligen Krystallmasse, die abgepresst und aus Äther umkrystallisirt wird.

Die so erhaltene

Dimethylanemonolsäure

bildet feine weisse Nädelchen vom Schmelzpunkte 93—94°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Äther. Wasser löst beim Kochen, aber die nach dem Erkalten ausfallenden Nädelchen

sind grösstentheils verseift, was der bei 138—140° liegende Schmelzpunkt der Hauptfraction und die stark saure Reaction der Lösung anzeigen.

Aus Essigäther krystallisirt der Ester sehr hübsch in grossen perlmutterglänzenden Plättchen. Der Schmelzpunkt zieht sich unscharf von 94—97°.

0·228 *g* lieferten bei der Methoxylbestimmung 0·3554 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{10}H_{10}N_5(CH_3)_2$	$C_{10}H_{10}O(CH_3)_2+H_2O$	
$2CH_3$.....	25·8	24·0	20·5

Trotz des schönen Aussehens war also auch dieses Product einigermassen verseift. Wie auch in vielen anderen Fällen geht hier die leichte Verseifbarkeit mit der leichten Esterificirbarkeit Hand in Hand; es wird der Anemonolsäureester in fast quantitativer Weise bei der Reduction des Anemonins mit Zink und wässerig-methylalkoholischer Salzsäure gebildet.

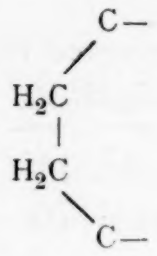
Die Darstellung gelingt leicht in der beim Äthylderivate beschriebenen Weise. Der entstehende, fast farblose Syrup wird nach dem Impfen mit einer Spur Dimethylanemonolsäure fast vollständig zum Erstarren gebracht.

Das nicht an der Hydratbildung betheiligte Wassermolekül der Anemonolsäure ist ausserordentlich fest gebunden, so dass die Vermuthung gerechtfertigt erscheint, dass dasselbe als Constitutionswasser zu betrachten sei.

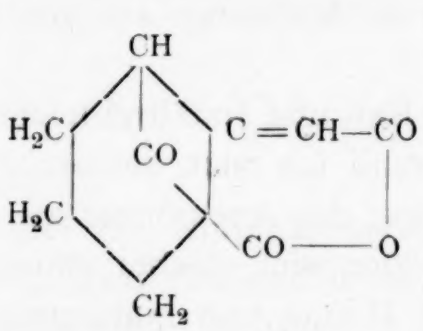
Das gesammelte Beobachtungsmaterial ermöglicht bereits jetzt, eine ziemlich gut definirte Structurformel für das Anemonin aufzustellen. In meiner ersten Abhandlung habe ich ausführlich dargelegt, dass die Carbonylgruppe des Anemonins weder in α-, noch β- oder γ-Stellung zu einem der beiden anhydrisirten Carboxyle sich befinden kann. Vielmehr bildet die Ketongruppe einen Bestandtheil eines vollkommen hydrirten

Ringes, während die Carboxylgruppen einem zweiten Ringe angegliedert sind.

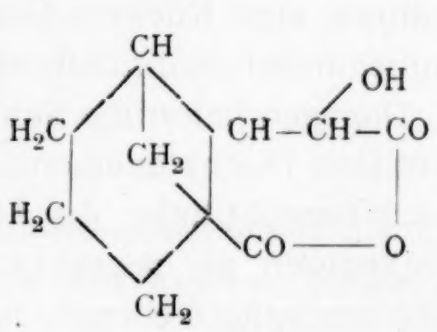
Das Anemonin liefert nun bei der Oxydation neben Oxalsäure ausschliesslich Bernsteinsäure in einer Menge von über 25%; es enthält daher offenbar die Gruppirung:



und zwar in jenem Kerne, welcher die Ketongruppe enthält. Die Analogie mit dem Cantharidin lässt uns in diesem Kerne einen Hexenonring vermuthen, der mit einem Tetramethylenringe in Metastellung verbunden ist. An Letzterem befinden sich die Carboxyle analog wie im Isocantharidin:



Anemonin



Isocantharidin.

Diese Formel ist geeignet, die merkwürdige Eigenthümlichkeit der neutralen Anemoninester zu erklären, mit sauren und alkalischen Reagentien verschiedene Verseifungsproducte zu liefern.

Wird z. B. Dimethylanemonin mit Alkali digerirt, so bildet sich die gelbe amorphe Anemoninsäure:

$$C_8H_8O\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}(COOH)_2,$$

während die Verseifung durch Salzsäure zur Anemoninsäure:

$$C_8H_8O(COOH)_2$$

führt.

Letztere Verbindung hat Bekurts auch durch Zersetzen des Anemoninbleis mit Schwefelwasserstoff erhalten. Da noch keine Elementaranalyse des Körpers vorliegt, seien die Resultate einer Verbrennung mit Bleichromat angeführt.

0·1915 *g* gaben 0·0822 *g* H_2O und 0·4007 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5$	Gefunden
C.....	57·14	57·07
H.....	4·76	5·34

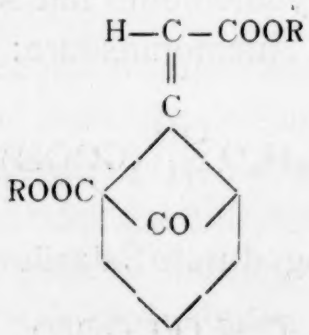
Die Anemoninsäure bildet also eine Hydratform des Anemonins, aber nach der Definition von Hantzsch[1] ein »abnormales Hydrat«, welches sich aus der wasserfreien Substanz nicht durch directe Wasseraufnahme, sondern nur dann bildet, wenn die Letztere vorher chemisch verändert worden war.

Auch ist, wie ich schon in meiner ersten Mittheilung erwähnte, eine Rückverwandlung in Anemonin aus der Anemoninsäure nicht durchführbar.

Dagegen liefert die Säure mit Kali und Jodäthyl leicht und quantitativ Diäthylanemonin, während ich mich seinerzeit vergeblich bemüht habe, die Äthylirung des Anemonins zu einer vollständigen zu gestalten; es bilden sich hiebei immer gefärbte amorphe Nebenproducte in Menge und manchmal fast ausschliesslich.

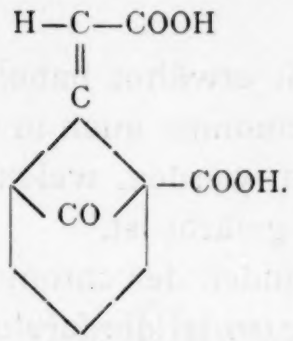
Betrachten wir uns die Constitutionsformel des Anemonins, wie sie oben angeführt wurde, so erscheinen die beschriebenen Beobachtungen leicht verständlich.

Das Anemonin muss zwei Reihen von Derivaten zu geben befähigt sein, fumaroide:



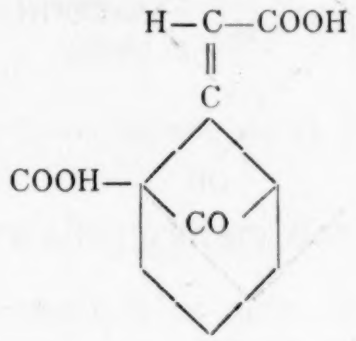
[1] Berl. Ber., 32, 589.

und maleïnoide:



Das Anemonin selbst bildet das maleïnoide Anhydrid.

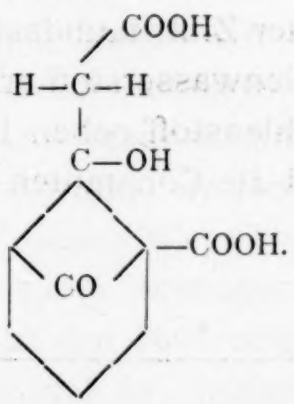
Beim Alkyliren bildet sich ein Gemenge der beiden möglichen neutralen Ester, von denen der stabile Cis-transester isolirt wurde und bei der Verseifung mit Säuren die Anemonsäure



liefert.

Bei der Einwirkung von Alkalien sowohl auf die Ester, wie auch auf das Anemonin selbst, wird Wasser an die doppelte Bindung addirt.

Bei der nun eintretenden Hydratisirung ist dann natürlich keine Isomerie mehr möglich; die Anemoninsäure erhält die Formel:

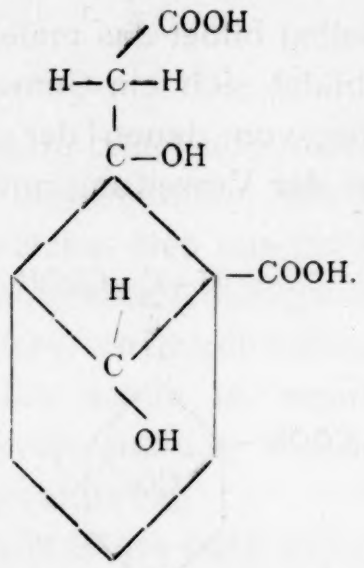


Nun erhält auch die gelbe Färbung dieser Säure und ihrer Derivate eine befriedigende Erklärung: Das eintretende

Hydroxyl wirkt als Auxochrom der chromophoren Carboxylgruppe.

Wie ich seinerzeit erwähnt habe, kann der fast farblose Dimethylester des Anemonins auch in einer niedriger schmelzenden Form erhalten werden, welche ein Molekül Wasser mehr enthält und gelb gefärbt ist.[1]

Mit dem Verschwinden der chromophoren Gruppe verliert sich auch die Färbung; so ist die farblose Anemonolsäure:



auch in Alkalien farblos löslich.

Mit der umfassenden experimentellen Prüfung der skizzirten Formel bin ich beschäftigt, und hoffe mir zur nächsten Blüthezeit der Anemonen die erforderliche Quantität des Ausgangsmaterials verschaffen zu können.

Inzwischen sei nur noch auf einen Punkt hingewiesen.

Hanriot hat bei der Zinkstaubdestillation des Anemonins in geringer Menge Kohlenwasserstoff erhalten, der gegen 150° siedete und 89·7% Kohlenstoff neben 11% Wasserstoff ergab. Es sind dies annähernd die Constanten des Cantharens.

---

[1] S. 288.

Zur Kenntniss der Überwallungsharze

(IV. Abhandlung)

von

Max Bamberger und **Anton Landsiedl.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Juni 1899.)

Das Überwallungsharz der Lärche.

Es wurde bereits von uns in einer früheren Abhandlung[1] mitgetheilt, dass sich aus dem Überwallungsharz der Lärche durch Auflösen desselben in Alkohol und Zugabe von Ätzkali die Kaliumverbindung eines Resinols darstellen lässt, aus dessen wässeriger Lösung eine Säure das freie Lariciresinol abscheidet.

Wir haben nun versucht, letzteren Körper, dessen Schmelzpunkt wir in der oben citirten Abhandlung mit 164° angaben, noch weiter zu reinigen, indem wir denselben zuerst aus absolutem Alkohol mehreremal umkrystallisirten und dann das so erhaltene, schon sehr reine Resinol in dem genannten Lösungsmittel wieder lösten und Petroleumäther bis zur Trübung zufügten. Es wurden auf diesem Wege blendend weisse Krystalle erhalten, die nach erfolgtem Absaugen und Trocknen einen constanten Schmelzpunkt von 169° zeigten.

Löst man Lariciresinol in heissem Alkohol und setzt hierauf bis zur bleibenden Trübung heisses Wasser zu, so

---

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 481.

scheidet sich dasselbe in Form von prachtvollen weissen Nadeln aus, die ebenfalls den früher genannten Schmelzpunkt von 169° C. haben.

Aus Benzol erhält man die Verbindung in Form kugeliger Aggregate und in Paraxylol löst sie sich sehr schwer auf, scheidet sich aber aus diesem Solvens in schönen Krystallen aus. Im Vacuum lässt sich das Larociresinol nicht unzersetzt destilliren.

Die zur Elementaranalyse verwendeten Producte rühren von verschiedenen Darstellungen her und gaben, bei 110° getrocknet, nachstehende Resultate:

I. 0·2780 *g* Substanz gaben 0·6748 *g* Kohlensäure und 0·1656 *g* Wasser.
II. 0·3506 *g* Substanz gaben 0·8493 *g* Kohlensäure und 0·2057 *g* Wasser.
III. 0·3089 *g* Substanz gaben 0·7473 *g* Kohlensäure und 0·1821 *g* Wasser.
IV. 0·2204 *g* Substanz gaben 0·5353 *g* Kohlensäure und 0·1252 *g* Wasser.
V. 0·3393 *g* Substanz gaben 0·8196 *g* Kohlensäure und 0·1881 *g* Wssser.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	66·20	66·06	65·98	66·23	65·88
H	6·61	6·46	6·55	6·31	6·16

Aus dem Mittel dieser Zahlen lässt sich die Formel $C_{19}H_{22}O_6$ berechnen.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{19}H_{22}O_6$
C	66·07	65·90
H	6·42	6·36

Wir haben in der eingangs erwähnten (III.) Abhandlung eine von der eben genannten verschiedene Formel für das

Lariciresinol aufgestellt, von der wir damals wohl wussten, dass sie nicht einwurfsfrei ist, worauf bereits in der betreffenden Arbeit hingewiesen wurde,[1] allein wir glaubten, durch die Ergebnisse der Verbrennung und der Moleculargewichtsbestimmung (Gefrierpunktsmethode) hiezu veranlasst, immerhin diesen Resultaten schon damals durch die Aufstellung einer Formel Ausdruck geben zu sollen.

Nachdem aber nunmehr durch neuerliche, nach mehreren verschiedenen Methoden ausgeführten Bestimmungen der Moleculargrösse des Lariciresinols, sowie seiner beiden Acetylderivate, diese Grösse mit Sicherheit festgestellt werden konnte, kamen wir zu dem Schlusse, dem Resinol die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}O_6$ zu geben, eine Formel, welche sich sehr nahe an die des Pinoresinols $C_{19}H_{20}O_6$ anschliesst.

Nimmt man absoluten Alkohol als Lösungsmittel, so fallen die Zahlen, wie wir uns zu überzeugen Gelegenheit hatten, für das Moleculargewicht zu hoch aus, was wohl mit der geringen dissociirenden Kraft dieses Solvens in Einklang zu bringen ist. Wir erhielten z. B. bei zwei verschiedenen Concentrationen einmal die Zahl 526, ein andermal 504.

Bei Anwendung von Eisessig sind die Bestimmungen bei geringer Concentration wohl zu gebrauchen, bei stärkerer jedoch tritt eine sehr rasche Steigerung der Moleculargrösse ein, da der Eisessig bei längerem Kochen offenbar acetylirend auf das Resinol einwirkt.

Nur bei kurz andauernder Einwirkung desselben gelang es, die Substanz unverändert aus der Lösung zurückzugewinnen.

Um die Action des Eisessigs auf das Lariciresinol näher zu studiren, wurde letzteres einige Stunden mit demselben gekocht und ersterer unter der Luftpumpe über Kalk entfernt, wobei sich eine syrupöse Masse bildete, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Verseift man dieses Product mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man Krystalle, die den Schmelzpunkt von 97° zeigten und identisch mit einer später zu beschreibenden Substanz sind.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 481.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Constante = 25·3), Siedemethode.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht für $C_{19}H_{22}O_6$
1	23·07	0·0795	0·340	0·026°	330	346
	23·07	0·1655	0·717	0·048	378	
	23·07	0·4435	1·922	0·131	371	
2	20·80	0·7395	3·555	0·274	328	
	20·80	1·0530	5·062	0·357	358	
3	23·34	0·3050	1·306	0·089	371	
4	20·98	0·2595	1·2369	0·091	304	

Durch die vorstehenden Zahlen glauben wir die Formel $C_{19}H_{22}O_6$ für das Lariciresinol sehr wahrscheinlich gemacht zu haben, und stützen uns noch bei Annahme dieser Zusammensetzung besonders auf die Bestimmung der Moleculargrösse des Tetraacetylresinols, welche sowohl nach dem Siedepunktsverfahren, als nach der von O. Bleier und L. Kohn angegebenen Methode ermittelt wurde und in beiden Fällen gut übereinstimmende Resultate ergab.

Wir versuchten auch, das Moleculargewicht nach der Gefrierpunktsmethode mit Eisessig als Lösungsmittel zu bestimmen, allein hiebei wurden keine brauchbaren Resultate erhalten.

Bei Annahme der Formel $C_{19}H_{22}O_6$ gestalten sich auch die Werthe für den Gehalt an Methoxyl viel besser. Zwei Bestimmungen, welche mit sehr reinem Lariciresinol ausgeführt wurden, ergaben nachstehende Zahlen:

I. 0·719 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·925 *g* Jodsilber.

II. 0·3896 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5060 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.
OCH_3	17·00	17·14

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4(OCH_3)_2$
OCH_3	17·07	17·91

Acetylderivate des Lariciresinols.

Es wurde in der Eingangs erwähnten Abhandlung[1] erwähnt, dass wir die Verhältnisse bei den Acetylproducten als noch nicht völlig geklärt hinstellen wollten, und haben deshalb das Studium dieser Substanzen wieder aufgenommen, da zu hoffen schien, dass die Bestimmung der Moleculargewichte und besonders der Acetylgruppen nach der vortrefflichen Methode von Wenzel[2] uns in den Stand setzen würde, mit Sicherheit die Anzahl der Hydroxylgruppen im freien Lariciresinol angeben zu können.

A. Tetraacetyllariciresinol.

Wir haben bereits in einer früheren Abhandlung mitgetheilt, dass sich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Lariciresinol sehr leicht ein Acetylderivat darstellen lässt. Die Reaction ist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig und wird am Wasserbade zu Ende geführt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wird das Product in sehr schönen, langen Nadeln erhalten, die völlig chlorfrei waren und den Schmelzpunkt von 160° zeigten. Die Verbindung lässt sich im Vacuum unzersetzt destilliren.

Die Verbrennung der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0·3682 *g* Substanz gaben 0·8427 *g* Kohlensäure und 0·1933 *g* Wasser.
II. 0·2839 *g* Substanz gaben 0·6541 *g* Kohlensäure und 0·1488 *g* Wasser.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 481.
[2] Monatshefte für Chemie, XVIII, 659.

III. 0·2278 *g* Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 22·9 *cm*³ Kalilauge vom Titer 0·0043311 zur Neutralisation brauchte.

IV. 0·273 *g* Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 24·4 *cm*³ Kalilauge vom Titer 0·0047 zur Neutralisation brauchte.

V. 0·2747 *g* Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 28·6 *cm*³ Kalilauge vom Titer 0·0043311 zur Neutralisation brauchte.

VI. 0·2105 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1815 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	63·10	62·83	—	—	—	—
H	5·89	5·82	—	—	—	—
C_2H_3O	—	—	33·43	32·25	34·62	—
OCH_3	—	—	—	—	—	11·36

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$
C	62·96	63·03
H	5·85	5·83
C_2H_3O	33·43	33·46
OCH_3	11·36	12·06

Zur weiteren Controle für die Zusammensetzung des letztgenannten Körpers wurde noch das Moleculargewicht nach der Siedepunktsmethode mit Eisessig als Lösungsmittel bestimmt, wobei zu bemerken kommt, dass die Zahlen, welche bei geringer Concentration gefunden wurden, gut einem Tetraacetylderivat entsprechen; bei grösserer Concentration ist aber eine bedeutende Abnahme des Moleculargewichtes zu constatiren.

Die Substanz liess sich aus dem Eisessig unverändert zurückgewinnen, es konnte also nicht an eine Verseifung durch das Lösungsmittel gedacht werden.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Constante = 25·3), Siedemethode.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht für $C_{27}H_{30}O_{10}$
1	21·64	0·1030	0·476	0·024°	502	514
	21·64	0·3112	1·438	0·069	527	
	21·64	0·4500	2·079	0·108	487	
2	22.59	0·1892	0·837	0 041	516	
3	21·54	0·558	2·590	0·120	546	
	21·54	1·418	6·583	0·313	532	

Herr Assistent Dr. L. Kohn hatte die Güte, die Moleculargewichtsbestimmung des Tetraacetyllariciresinols nach einer neuen, erst kürzlich der kaiserl. Akademie der Wissenschaften mitgetheilten Methode von O. Bleier und L. Kohn auszuführen, und theilt darüber nachfolgendes mit:

I. 0·0373 *g* Substanz gaben 8·6 *mm* Erhöhung (Constante = 120.

II. 0·011 *g* Substanz gaben 25 *mm* Erhöhung (Constante = 1300).[1]

Gefundenes Moleculargewicht		Berechnet für $C_{27}H_{30}O_{10}$
I.	II.	
520	570	514

Es sei uns bereits an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. L. Kohn den besten Dank für seine freundlichen Beiträge auszusprechen.

---

[1] Die zweite Bestimmung, bei der eine geringe Zersetzung der Substanz beobachtet wurde, ist nach einer von obigen Autoren neu ausgearbeiteten Modification ihrer Methode ausgeführt und betrug das Vacuum 5 *mm*.

Zur Verdampfung der Substanz wurde in beiden Fällen siedendes Diphenylamin verwendet.

Nachdem, wie wir demnächst in einer weiteren Abhandlung mittheilen werden, bei der trockenen Destillation von Pinoresinol Guajacol und Isoeugenol entsteht, und dieselben Producte auch, wie ein Vorversuch ergab, durch die gleiche Operation beim Lariciresinol erhalten werden, lag der Gedanke nahe, dass die bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Lariciresinol frei werdende Salzsäure condensirend auf letzteres wirkt, und zwar in der Weise, dass ein Acetylderivat eines doppelt so grossen Moleküls entstünde, wie dies von Tiemann[1] beim Isoeugenol nachgewiesen wurde.

Die Zahlen, die wir für das Moleculargewicht des Acetylproductes erhielten, sprechen aber für ein monomoleculares Derivat.

Um die etwaige Wirkung der Salzsäure zu paralysiren, wurde nach der Methode von Einhorn und Hollandt[2] acetylirt und zu diesem Zwecke das Lariciresinol in Pyridin gelöst und dann zur gut gekühlten Lösung das Säurechlorid hinzugefügt und nach einigem Stehen die Masse in verdünnte Säure hältiges Wasser gegossen. Es wurde nach diesem Verfahren aber dasselbe bei 160° schmelzende Acetylproduct erhalten, so dass also die Salzsäure keine condensirende Wirkung geäussert haben konnte.

Es dürfte nun nach den mitgetheilten Analysenresultaten keinem Zweifel mehr unterliegen, dass bei der Acetylirung des Lariciresinols mit Acetylchlorid ein Tetraacetylderivat entsteht, und dass also im erstgenannten Körper vier freie Hydroxylgruppen anzunehmen sind.

Das Acetylproduct ist vollständig unlöslich in verdünnter wässeriger Kalilauge, lässt sich aber sehr leicht durch alkoholische Lauge verseifen. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes und Eingiessen der kalischen Lösung in mit Salzsäure versetztes Wasser schied sich ein Product ab, das sich zu Fäden ausziehen liess und das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Aus der Lösung erhielt man sehr schöne, plattenförmige Krystalle, die bei circa 97° schmolzen.

---

[1] Berichte der Deuschen chemischen Gesellschaft. XXIV, 2870.

[2] Annalen der Chemie, 301, 95.

Die Verbrennung der bei 90° getrockneten Substanz ergab nachstehende Resultate:

0·2134 *g* Substanz gaben 0·5154 *g* Kohlensäure und 0·1216 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}O_6$
C	65·61	65·90
H	6·33	6·57

Es wurde also bei der Verseifung des Tetraacetyllariciresinols nicht der Ausgangskörper regenerirt, sondern ein Isomeres derselben, auf das wir in einer demnächst erscheinenden Arbeit noch eingehend zurückkommen werden.

B. Triacetyllariciresinol.

Dieses Derivat, das den Schmelzpunkt von 92° zeigt, bildet sich, wie bereits mitgetheilt wurde, bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lariciresinolkalium. Die Substanz, die nochmals ganz rein hergestellt wurde, lässt sich sehr gut aus absolutem Alkohol oder auch aus verdünntem Eisessig umkrystallisiren und bildet dann schöne weisse Nadeln, die sich nicht im Vacuum unzersetzt destilliren lassen.

Die Analyse der zuerst im Vacuum und dann bei 60° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0·3899 *g* Substanz gaben 0·9110 *g* Kohlensäure und 0·2110 *g* Wasser.
II. 0·3621 *g* Substanz gaben 0·8424 *g* Kohlensäure und 0·1941 *g* Wasser.
III. 0·2792 *g* Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 23·5 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·0043311 zur Neutralisation brauchte.
IV. 0·2973 *g* Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 25 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·004331 zur Neutralisation brauchte.
V. 0·378 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·356 *g* Jodsilber.

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	63·72	63·43	—	—	—
H	6·01	5·95	—	—	—
C_2H_3O	—	—	28·02	28·02	—
OCH_3	—	—	—	—	12·42

	Berechnet für $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_3OH$
C	63·55
H	5·93
C_2H_3O	27·33
OCH_3	12·97

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Constante = 25·3), Siedemethode.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht für $C_{25}H_{28}O_9$
1	22·63	0·425	1·878	0·100°	475	472
2	23.06	0·500	2·168	0·117	469	
3	21·14	0·659	3·119	0·165	478	

Es liegt also nach den mitgetheilten Analysen ein Triacetyllariciresinol vor. Dasselbe löst sich, obwohl es noch eine freie Hydroxylgruppe enthält, nicht in verdünnter Kalilauge. Die Versuche, den Wasserstoff des Hydroxyls durch die Methyl- oder Äthylgruppe zu ersetzen, ergaben bis jetzt ein negatives Resultat.

Bei der Verseifung des Acetylproductes mit alkoholischer Kalilauge erhält man eine bei 95—97° schmelzende Substanz, die identisch ist mit der bei der Verseifung des Tetraacetyllariciresinols erhaltenen.

Dimethyllariciresinol.

Die Darstellung des genannten Methyläthers, die beim Pinoresinol sehr leicht gelingt, begegnet beim Resinol aus der

Lärche einigen Schwierigkeiten. Das Lariciresinol wurde in Methylalkohol gelöst und die berechnete Menge von Kalihydrat und Jodmethyl zugefügt und längere Zeit am Wasserbade erwärmt.

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, den Methylalkohol nicht abzudestilliren, sondern das Reactionsproduct direct in Wasser zu giessen, worauf sich nach einigen Tagen sehr schöne weisse Nadeln ausschieden, die zur Reinigung abfiltrirt, in Alkohol gelöst und dieser mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt wurde.

Die genannte Operation wurde mehrmals wiederholt und so der Dimethyläther in Nadeln erhalten, die schon nach ganz kurzer Zeit zusammenpackten, so dass der Schmelzpunkt dieses Körpers nicht angegeben werden kann.

In Kalilauge ist die Substanz unlöslich.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Äthers ergab folgende Resultate:

I. 0·2556 *g* Substanz gaben 0·6258 *g* Kohlensäure und 0·1504 *g* Wasser.

II. 0·2413 *g* Substanz gaben 0·5897 *g* Kohlensäure und 0·1466 *g* Wasser.

III. 0·4035 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·9240 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3)_2(OH)_2$
	I.	II.	III.	
C	66·80	66·65	—	67·37
H	6·54	6·75	—	6·95
OCH_3	—	—	30·17	33·15

Diäthyllariciresinol.

Dieses Derivat wurde durch Kochen einer Lösung von Lariciresinol in Alkohol unter Zugabe von Kalihydrat und Äthyljodid gewonnen.

Die Aufarbeitung des Reactionsproductes erfolgte in derselben Weise wie beim Dimethyläther, und krystallisirt die Substanz aus absolutem Alkohol in schönen weissen Nadeln,

die bei 169° schmelzen. Das Diäthyllariciresinol ist ebenfalls in verdünnter Kalilauge unlöslich.

Die Analysenresultate der bei 100° getrockneten Substanz sind durch folgende Zahlen gegeben:

I. 0·3522 *g* Substanz gaben 0·890 *g* Kohlensäure und 0·2404 *g* Wasser.

II. 0·3799 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·8615 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2(OH)_2$
	I.	II.	
C	68·61	—	68·65
H	7·55	—	7·46
OC_2H_5[1]	—	21·39	22·38

Benzoyllariciresinol.

Die Darstellung eines Benzoylproductes wurde sowohl nach der Schotten-Baumann'schen Methode, als nach der von Einhorn und Hollandt[2] versucht und wohl in beiden Fällen Benzoylderivate gewonnen, die aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Über die Oxydation des Lariciresinols, sowie über die Einwirkung von Brom, Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure auf dasselbe werden wir uns erlauben später zu berichten.

Diese Arbeit hat, kurz zusammengefasst, nachfolgende Resultate ergeben:

1. Das aus dem Überwallungsharze der Lärche isolirte Resinol hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OH)_4$. Von den vier Hydroxylgruppen dürften zwei phenolischen und zwei alkoholischen Charakter haben.

---

[1] Diese Zahl gilt nach Subtraction der für die Methoxylgruppen erforderlichen Menge von Jodsilber.

[2] Annalen der Chemie, 301, 95.

2. Beim Kochen von Lariciresinol mit Acetylchlorid erhält man ein Tetraacetylderivat $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$, das bei 160°, und durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lariciresinolkalium lässt sich ein Triacetylproduct

$$C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_3OH$$

gewinnen, das bei 92° schmilzt.

3. Ausserdem wurde noch der Dimethyläther

$$C_{17}H_{12}(OCH_3)_4(OH)_2$$

und der Diäthyläther $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2(OH)_2$ hergestellt.

Zum Schlusse sei es uns noch gestattet, dem Herrn Oberforstrath A. Rossipal im k. k. Ackerbauministerium, sowie dem Herrn k. k. Forstassistenten G. Mutschlechner in Wildalpe den wärmsten Dank für die Beschaffung des Überwallungsharzes der Lärche auszusprechen.

Über den Wassergehalt der Calcium- und Baryumsalze der Methyl-2-Pentansäure-5

von

Fritz Ornstein.

Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1898.)

Die von König[1] bestimmten Löslichkeitscurven weisen bei circa 35° ein Minimum der Löslichkeit der beiden genannten Salze. Man kann es daher für möglich halten, dass in beiden Fällen sich der absteigende Theil der Curve auf ein Salz mit anderem Krystallwassergehalt bezieht als der aufsteigende Theil. Herr Hofrath Lieben forderte mich auf, Untersuchungen in diesem Sinne im Anschlusse an die Arbeit von König, sowie mit Berücksichtigung der von Milojković[2] bei Prüfung von Löslichkeitscurven anderer Salze gewonnenen Erfahrungen anzustellen.

Zur Darstellung der erforderlichen Isocapronsäure habe ich mich der von König als praktisch befundenen Malonsäureestermethode bedient, indem ich dabei den von Kulisch[3] zur Darstellung der Methyl-3-Pentansäure zusammengestellten Apparat verwendete; die Calcium- und Baryumsalze habe ich durch Schütteln der Säure mit überschüssigem Calcium-, respective Baryumcarbonat und Wasser erhalten.

Die Krystallwasserbestimmungen führte ich in der Weise durch, dass ich zu einer gesättigten Lösung überschüssiges

---

[1] Sitzungsber. der kais. Akad. der Wiss., mathem.-naturw. Cl., Bd. CII, Abth. II. b, 1893.

[2] Ebenda, Bd. CII, Abth. II. b, 1893.

[3] Ebenda, Bd. CII, Abth. II. b, 1893.

Salz hinzufügte und dann bei der gewünschten Temperatur durch circa 2 Stunden mit dem Schüttelapparate schüttelte. Dann wurde filtrirt, indem ich die Temperatur während der Filtration entweder durch Eis oder durch Verwendung eines Warmwassertrichters entsprechend regulirte.

Das abfiltrirte und abgesaugte Bodensalz wurde möglichst rasch zwischen Filterpapier abgepresst, zerrieben und neuerdings ausgepresst. Das Salz wurde dann gewogen, im Toluolbade bis zu constantem Gewicht erhitzt und der Gewichtsverlust bestimmt.

Krystallwasserbestimmungen des Bodensalzes von isocapronsaurem Calcium nach vorhergegangenem Schütteln bei den einzelnen Temperaturen:

Bei 0°.

0·3425 *g* Salz gaben, im Toluolbad erhitzt, 0·085 *g* Wasser ab.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_6H_{11}O_2)_2+5H_2O$
Wasser	24·82	25

Das bei 0° geschüttelte Calciumsalz enthält demnach 5 Moleküle Krystallwasser.

Bei 13°.

0·4555 *g* Salz verloren im Toluolbade 0·1157 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_6H_{11}O_2)_2+5H_2O$
Wasser.....	25·41	25

Demnach zeigt das bei 13° geschüttelte Salz den gleichen Gehalt von 5 Molekülen Krystallwasser wie das bei 0° geschüttelte; dieser Krystallwassergehalt stimmt mit dem von König angegebenen überein.

Bei 20°.

0·2425 *g* Salz verloren im Toluolbade 0·046 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_6H_{11}O_2)_2+3^1/_2H_2O$
Wasser	18·97	18·91

Bei 40°.

0·4105 *g* Salz ergaben, im Toluolbade erhitzt, einen Verlust von 0·0775 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_6H_{11}O_2)_2+3^1/_2H_2O$
Wasser	18·9	18·91

Bei 52°.

0·54 Salz verloren im Toluolbade 0·1023 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_6H_{11}O_2)_2+3^1/_2H_2O$
Wasser	18·6	18·91

Das bei 20°, 40°, sowie bei 52° geschüttelte Salz zeigt den Gehalt von $3^1/_2$ Molekülen Krystallwasser.

Bei 80°.

0·3216 *g* Salz verloren im Toluolbade 0·0378 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_6H_{11}O_2)_2+2H_2O$
Wasser	11·75	11·76

Das bei 80° geschüttelte Salz zeigt demnach einen Gehalt von 2 Molekülen Krystallwasser.

Die vorstehenden Bestimmungen zeigen, dass sich die Löslichkeitscurve des isocapronsauren Calciums zwischen 0°

und 80° aus 3 Theilen zusammensetzt, die sich auf 3 Salze, nämlich

$$Ca(C_6H_{11}O_2)_2+5H_2O,$$
$$Ca(C_6H_{11}O_2)_2+3^1/_2H_2O,$$
$$Ca(C_6H_{11}O_2)_2+2H_3O$$

beziehen.

Der jeweilige Krystallwassergehalt wird offenbar durch die Temperatur bedingt.

Krystallwasserbestimmungen des isocapronsauren Baryums nach dem Schütteln mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser bei verschiedenen Temperaturen; ich erhielt folgende Resultate:

Bei 0°.

0·311 *g* Salz verloren im Toluolbade 0·051 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_6H_{11}O_2)_2+4H_2O$
Wasser.....	16·39	16·4

Bei 13°.

0·4425 *g* Salz verloren im Toluolbade 0·0724 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_6H_{11}O_2)_2+4H_2O$
Wasser.....	16·36	16·4

Demnach zeigt das bei 0°, sowie bei 13° geschüttelte Salz einen Gehalt von 4 Molekülen Krystallwasser und stimmt mit der Angabe von König überein.

Bei 30°.

0·38 *g* Salz verloren 0·0475 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_6H_{11}O_2)_2+3H_2O$
Wasser.....	12·75	12·82

Mithin ergibt sich ein Gehalt von 3 Molekülen Krystallwasser.

Bei 60°.

0·3245 *g* Salz verloren im Toluolbade 0·0354 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_6H_{11}O_2)_2+2^1/_2H_2O$
Wasser	10·9	10·92

Demnach resultiren $2^1/_2$ Moleküle Krystallwasser.

Bei 80°.

0·3795 *g* Salz verloren 0·0388 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_6H_{11}O_2)_2+2H_2O$
Wasser	3·91	8·93

Demnach ergibt sich ein Gehalt von 2 Molekülen Krystallwasser.

Nach den vorstehenden Bestimmungen setzt sich die Löslichkeitscurve des isocapronsauren Baryums zwischen 0° und 80° aus vier Theilstücken zusammen, die sich auf vier Salze, nämlich

$$Ba(C_6H_{11}O_2)_2+4H_2O,$$
$$Ba(C_6H_{11}O_3)_2+3H_2O,$$
$$Ba(C_6H_{11}O_3)_2+2^1/_3H_2O,$$
$$Ba(C_6H_{11}O_2)_2+2H_2O$$

beziehen, deren jeweiliger Krystallwassergehalt offenbar von der Temperatur abhängig ist.

Für die vielfache Anleitung und Förderung erlaube ich mir, Herrn Hofrath Prof. Dr. Lieben meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Über die Affinitätsgrössen gesättigter Fettsäuren

von

Jean Billitzer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1899.)

Es war von Interesse, die Affinitätsgrössen gesättigter Fettsäuren in einer Reihe von Isomeren zu bestimmen, um den Einfluss, welchen die Gruppirung der Atome im Moleküle auf Stärke und Verhalten der Säure ausübt, zu untersuchen.

Recht typische Beispiele für die Isomerie aliphatischer Säuren bieten die Valeriansäuren; und da sie überdies den Vorzug haben, der Synthese leicht zugänglich zu sein und sich sehr rein darstellen zu lassen, schien es angezeigt, die Untersuchungen mit ihnen zu beginnen.

Zur Bestimmung der Affinitätsgrössen wählte ich die Messung der Leitfähigkeiten, weil sie am genauesten ausgeführt werden kann, präcise Zahlen gibt und einen Rückschluss auf die Reinheit der verwendeten Säure ziehen lässt; zur Controle wurde überdies bei den Valeriansäuren die Inversion des Zuckers gemessen.

I. Valeriansäuren.

a) Normale Valeriansäure $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ wurde nach der Malonsäureestersynthese dargestellt und durch das Calciumsalz gereinigt. Der Siedepunkt zeichnete sich durch besondere Constanz aus und ergab sich zu 186°. Das specifische Gewicht der Säure bei 25° war 0·9379.

b) Isovaleriansäure $\begin{matrix}CH_3\cdot\\CH_3.\end{matrix}CH.CH_2.COOH$ wurde nach der Malonsäureestersynthese dargestellt; ausserdem wurde noch käufliche Isovaleriansäure geprüft. Der Siedepunkt war constant 176°, das specifische Gewicht bei 25° 0·926.

c) Methyläthylessigsäure $CH_3.CH_2.\begin{matrix}\\CH_3\end{matrix}CH.COOH$ wurde ebenfalls durch die Malonsäureestersynthese gewonnen; der Siedepunkt war 177°, das specifische Gewicht bei 25° 0·9433.

d) Trimethylessigsäure $\begin{matrix}CH_3.\\CH_3.\\CH_3.\end{matrix}C.COOH$ wurde schon früher von Herrn Dr. C. Pomeranz untersucht[1] und sowohl durch die Oxydation des Pinacolins, als durch Verseifung des tertiären Butylcyanides gewonnen.

Erkennung der Säuren.

Es war zu erwarten, dass die Anilide der genannten Säuren scharfe Schmelzpunkte und hiermit ein vorzügliches Mittel zur Unterscheidung der Säuren an die Hand geben würden. Bei der Ausführung der Versuche zeigte es sich jedoch, dass dieselben mindestens ein zwölf- bis vierzehnmaliges Umkrystallisiren erfordern, bis sie die gewünschte Reinheit aufweisen. Charakteristisch bleibt es jedoch für die Isovaleriansäure, dass ihr Anilid in alkoholischer Lösung auf Wasserzusatz sofort in weissen Krystallen ausfällt, während die Anilide der normalen Valeriansäure und der Methyläthylessigsäure sich in braunen öligen Tropfen abscheiden, die erst nach stundenlangem Stehen oder heftigem Schütteln zu einem Krystallbrei erstarren, weshalb es sich empfiehlt, die letzteren aus Petroläther umzukrystallisiren. Die Anilide werden durch einfaches Erhitzen im Ölbade unter Rückfluss erhalten.

Leitfähigkeiten der Valeriansäuren.

Ist l die specifische Leitfähigkeit einer Lösung, μ_ν die moleculare Leitfähigkeit derselben ($= \nu.l$, wo ν das Volumen des Lösungsmittels in Litern auf ein Grammmolekül ausdrückt),

[1] Monatshefte für Chemie, 1897.

μ_φ der Grenzwerth der molecularen Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, so lässt sich nach dem Guldberg-Waage'schen Massenwirkungsgesetz für binäre Elektrolyte die Relation aufstellen:

$$\nu . \frac{\mu_\varphi (\mu_\infty - \mu_\nu)}{\mu_\nu^2} = c;$$

drückt man hier die moleculare Leitfähigkeit in Bruchtheilen des Grenzwerthes aus $m = \frac{\mu_\nu}{\mu_\infty}$ und setzt für c den reciproken Werth $\frac{1}{c} = k$, so gelangt man zu der Ostwald'schen Gleichung $k = \frac{m^2}{(1-m)\nu}$, wo k (die Dissociationsconstante) die Affinitätsgrösse direct anzeigt und ein vorzügliches Mittel an die Hand gibt, die Stärken verschiedener Säuren zu vergleichen.

Bei der Ausführung der Messungen tauchte das Widerstandsgefäss in ein Wasserbad, dessen Temperatur durch einen Thermostaten und eine Rührvorrichtung constant und gleichmässig auf 25° gehalten wurde.

Das zum Herstellen und Verdünnen der Lösung benützte Wasser hatte die Leitfähigkeit $2 \cdot 4 \times 10^{-6}$.

Jede Säure wurde kurz vor dem Gebrauche frisch destillirt, die Messkolben und das Widerstandsgefäss ausgedämpft.

Die folgenden Tabellen stellen das Verhalten der verschiedenen Valeriansäuren dar. In der ersten Columne werden die Verdünnungen angegeben (Liter H_2O auf ein Grammmolekül), in der zweiten die molecularen Leitfähigkeiten, in der dritten wird die Dissociationsconstante angeführt.

Tabelle I.

Normale Valeriansäure.

$\mu_\infty = 354$.

ν	μ	$100\,k$
32	7·69	0·00161
64	11·166	0·00160
128	15·91	0·00162
256	22·33	0·00161
512	31·37	0·00161
1024	42·57	0·00161
		$k = 0 \cdot 00161$

Die besondere Reinheit der verwendeten Säure ergibt sich schon aus der Gleichheit der Constanten.

Tabelle 2.

Isovaleriansäure.

$\mu_\infty = 354.$

v	μ	$100\,k$
32	8·27	0·00174
64	11·696	0·00174
128	16·32	0·00174
256	23·35	0·00172
512	32·07	0·00172
1024	44·09	0·00172
		$k = 0·00173$

Die Isovaleriansäure ist deutlich stärker als die normale; die Constanten verhalten sich wie 1·06855 : 1.

Tabelle 3.

Methyläthylessigsäure.

v	μ	$100\,k$
32	8·14	0·00169
64	11·488	0·00169
128	16·036	0·00169
256	22·3	0·00167
512	31·24	0·00167
1024	43·35	0·00167
		$k = 0·00168$

Die Methyläthylessigsäure nimmt die Mitte zwischen den beiden ersten Säuren ein.

Tabelle 4.

Trimethylessigsäure.[1]

$\mu_\infty = 354.$

ν	μ	$100\,k$
32	6·22	0·000986
64	8·40	0·000907
128	12·35	0·000987
256	17·13	0·000961
512	23·8	0·000948
1024	32·90	0·000929
		$k = 0·000978$

Die Säure leitet nur halb so gut wie die normale Valeriansäure.

Das Verhältniss der Constanten der Valeriansäuren ist:

Normale Valeriansäure 1
Isovaleriansäure .....1·06855
Methyläthylessigsäure.....1·0435
Trimethylessigsäure .....0·58215

Beim ersten Anblicke der Constanten sucht man vergeblich nach einer Regelmässigkeit; weder die Höhe der Siedepunkte, noch die Grösse des specifischen Volumens erklären das Verhältniss der Säuren, welches wohl schwerlich nach den Constitutionsformeln erwartet worden wäre.

Tabelle 5.

	Normale Valeriansäure	Isovaleriansäure	Methyläthylessigsäure	Trimethylessigsäure
Siedepunkt	186°	176°	177°	164°
Löslichkeit bei 25°...	1 : 23·8	1 : 19·6	1 : 20·4	1 : 43·2
Specifisches Gewicht 25°.....	0·9379	0·926	0·9433	50° 0·905
Specifisches Volumen 25°	108·77	110·1	108·14	50° 111·5

[1] Die Zahlen entnehme ich der oberwähnten Arbeit des Herrn Dr. Pomeranz.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurden die Säuren bei 25° mehrmals mit Wasser gut durchgeschüttelt, in das Wasserbad zurückgestellt, bis sich die Schichten wieder trennten, schliesslich der Säuregehalt durch Titration mit fünftelnormaler Oxalsäure bestimmt.

Es war zu erwarten, dass die Löslichkeit der Leitfähigkeit entsprechen würde, aber diese Thatsache trug nichts zum Verständnisse der Zahlen bei; viel wichtiger schien es mir, eine Gesetzmässigkeit aus dem Verhältnisse der specifischen Volumina abzuleiten zu suchen.

Es wurde daher auch das specifische Volumen der Säuren in Lösung gemessen und erwies sich als:

	Specifisches Gewicht, viertelnormale Lösung	Specifisches Volumen
Normale Valeriansäure.....	1·00053	101·946
Isovaleriansäure	1·00014	101·986
Methyläthylessigsäure	1·00049	101·95

(Das specifische Volumen der Trimethylessigsäure wurde nicht in Betracht gezogen, weil es bei der Versuchstemperatur nicht charakteristisch sein kann.)

Nach diesen Zahlen würde man aber erwarten, dass die Leitfähigkeit der Methyläthylessigsäure derjenigen der normalen Valeriansäure nahezu gleich sein müsste. Um zu beweisen, dass dies nicht der Fall ist, wurden beide Säuren gemischt und ergaben die Zahlen:

Tabelle 6.

Normale Valeriansäure+Methyläthylessigsäure.

ν	μ	$100\,k$
32	7·9	0·0016
64	10·0	0·00154
128	15·3	0·00152

u. s. w.

Auffällig musste es auch erscheinen, dass die Isovaleriansäure den Strom besser leitete als die normale, wo frühere

Messungen ergeben hatten, dass normale Buttersäure besser leitet als Isobuttersäure. Es wurden daher die Messungen wiederholt ausgeführt und ein Stützpunkt in der Zuckerinversion gesucht; dieselbe ergab.

Tabelle 7.

Zuckerinversion der normalen Valeriansäure in viertelnormaler Lösung bei 100°.

t	w	$b-x$	c
30′	7·40	11·54	0·0468
60	3·54	7·64	0·0472
90	1·75	5·87	0·0472
120	−0·75	3·38	0·0471
180	−0·53	1·48	0·0475

wo t die Zeit, x den in der Zeit t invertirten Zucker, b die gesammte Rohrzuckermenge zu Anfang ($t = 0$) bedeutet. Es ist dann

$$\frac{dx}{dt} = c \,.\, a(b-x),$$

worin a die Concentration der Säure $\left(= \frac{1}{v}\right)$ ist, deren Integration

$$\frac{\log b - \log (b-x)}{at} = c$$

gibt.

Es wurden immer zwei Säuren gleichzeitig untersucht, während in einem dritten Kolben Rohrzuckerlösung, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, gleichzeitig erhitzt wurde; die Zahlen wurden immer auf diese Rohrzuckerlösung bezogen, um ein Ansteigen der Constanten, welches durch theilweise Verdunstung verursacht wird, zu corrigiren.

Tabelle 8.

Zuckerinversion der Isovaleriansäure bei 100°.

t	w	$b-x$	c
30	6·7	10·83	0·0541
60	2·6	6·71	0·0548
90	0·17	4·28	0·0540
120	—1·43	2·68	0·0538
180	—2·75	1·31	0·0544

Das Verhältniss der Constanten ist der Leitfähigkeit durchaus proportional; desgleichen bei den zwei anderen Säuren.

Tabelle 9.

Zuckerinversion der Methyläthylessigsäure bei 100°.

t	w	$b-x$	c
30	7·2	11·55	0·0508
60	3·1	7·4	0·0514
90	0·6	4·6	0·0521
180	—2·7	1·3	0·0506

Tabelle 10.

Zuckerinversion der Trimethylessigsäure bei 100.

t	w	$b-x$	c
30	9·8	13·77	0·0304
60	6·75	10·76	0·0295
90	3·9	7·9	0·0316
180	—0·4	3·6	0·0311

Um die Analogie deutlich hervortreten zu lassen, lasse ich die Verhältnisse der Dissociations- und Inversionsconstanten folgen.

	Dissociations-constante	Inversions-constante
Normale Valeriansäure....	1	1
Isovaleriansäure	1·06855	1·15
Methyläthylessigsäure	1·0435	1·08
Trimethylessigsäure	0·58215	0·65

Nachdem hiemit die Affinitätsgrössen der Valeriansäuren festgestellt waren, ging ich daran, homologe Säuren zu untersuchen, um zu ermitteln, ob analoge Constitutionsverhältnisse analoge Änderungen der Dissociationsconstanten nach sich ziehen.

II. Buttersäuren.

a) Normale Buttersäure $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$. Es wurde käufliche Buttersäure verwendet und vor jeder Messung frisch destillirt.

b) Isobuttersäure $\begin{matrix}CH_3\cdot\\CH_3.\end{matrix}CH.COOH$ wurde aus Isobutyraldehyd dargestellt, der zu seiner Reinigung erst polymerisirt wurde. An der käuflichen Isobuttersäure wurden vergleichsweise Messungen angestellt.

Tabelle 11.

Leitfähigkeit der normalen Buttersäure.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,k$
32	7·7	0·00149
64	11·3	0·00155
128	15·45	0·00154
256	22·04	0·00155
512	30·6	0·00157
1024	42·2	0·00156
		$k = 0·00154$

Tabelle 12.

Leitfähigkeit der Isobuttersäure.

ν	μ	$100\,k$
32	7·9	0·00157
64	11·23	0·00160
128	15·95	0·00164
256	22·285	0·00163
512	31·15	0·00164
1024	43·6	0·00165
		$k = 0{\cdot}00162$

Verhältniss der Dissociationsconstanten.

Normale	Iso-
Buttersäure 1	-Buttersäure 1·052
Valeriansäure 1	-Valeriansäure 1·0685

Die specifischen Volumina der Buttersäure und Isobuttersäure bei 25°: 89:91.

III. Capronsäuren.

a) Normale Capronsäure $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$; verwendet wurde käufliche Capronsäure und vor jeder Messung frisch destillirt.

b) Diäthylessigsäure[1] $\begin{matrix} CH_3.CH_2. \\ CH_3.CH_2. \end{matrix}$ $CH.COOH$ wurde nach der Malonsäureestersynthese dargestellt, die Reinheit durch Bestimmung des Ca-Gehaltes des Kalksalzes festgestellt.

c) Dimethyläthylessigsäure $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3CH_2 \end{matrix}$ $.C.COOH$ wurde von Herrn Dr. Pomeranz dargestellt.

---

[1] Herr Dr. Franke hatte die Liebenswürdigkeit, mir diese von ihm dargestellte Säure zu überlassen, wofür ich ihm hierorts meinen wärmsten Dank ausspreche.

Tabelle 13.

Leitfähigkeit der normalen Capronsäure.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ	$100\,k$
32	7·5	0·00145
64	10·65	0·00145
128	14·93	0·00147
256	21·05	0·00148
512	29·33	0·00148
1024	40·23	0·00144
		$k = 0{\cdot}00146$

Tabelle 14.

Leitfähigkeit der Isobutylessigsäure.

v	μ	$100\,k$
32	7·75	0·00155
64	10·7	0·00151
128	15·01	0·00151
256	21·22	0·00155
512	29·73	0·00152
1024	41·65	0·00155
		$k = 0{\cdot}00153$

Tabelle 15.

Leitfähigkeit der Diäthylessigsäure.

v	μ	$100\,k$
32	8·86	0·00203
64	12·73	0·00217
128	17·525	0·00203
256	24·067	0·00196
512	33·73	0·00198
1024	46·94	0·00201
		$k = 0{\cdot}00203$

Tabelle 16.

Leitfähigkeit der Äthyldimethylessigsäure.

v	μ	$100\,k$
32	6·09	0·000952
64	8·6	0·000958
128	11·63	0·000957
256	17·01	0·000957
512	24·05	0·000978
1024	33·77	0·000978
		$k = 0{\cdot}000957$

Wir beobachteten auch hier proportionale Änderung der Dissociationconstanten mit dem Wechsel der Gruppirung im Moleküle.

Stellen wir die Ergebnisse zusammen, so finden wir:

Tabelle 17.

	Säuren			
	$-CH_2.CH_2.CH_2.COOH$	$>CH.CO_2H$	$>CH.CH_2CO_2H$	$\equiv C.COOH$
Normale Buttersäure	1	—	—	—
Isobuttersäure ...	—	1·052	—	—
NormaleValeriansäure	1	—	—	—
Isovaleriansäure .	—	—	1·0685	—
Methyläthylessigsäure	—	1·0435	—	—
Trimethylessigsäure	—	—	—	0·58215
Normale Capronsäure	1	—	—	—
Isobutylessigsäure	—	—	1·05	—
Diäthylessigsäure	—	1·39	—	—
Dimethyläthylessigsäure	—	—	—	0·656

Es wurde schon früher erwähnt, dass man aus der Höhe der Siedepunkte keinen Schluss auf die Leitfähigkeit einer Säure ziehen kann. Man könnte erwarten, dass Säuren mit grossem specifischen Volumen wegen der grösseren Reibung, die ihre Ionen beim Durchwandern der Flüssigkeit erfahren, dem Strome einen grösseren Widerstand entgegen setzen; doch scheint dies ein verschwindend kleiner Factor zu sein, zumal bei Säuren, deren specifische Volumina einander so nahe stehen wie bei den hier untersuchten. Die Annahme, dass ein grosses specifisches Volumen die Leitfähigkeit begünstige, weil die entgegengesetzten Pole damit weiter von einander abstehen und eine geringe Anziehung zu überwinden ist, gibt auch keine befriedigende Lösung.

Betrachten wir die letzte Tabelle, so scheint es fast, als würde die Leitfähigkeit einer Säure (in Reihen von Isomeren) durch die Annäherung der Wasserstoffatome zur Carboxylgruppe begünstigt.

Die geringste Leitfähigkeit weisen die Säuren auf, bei denen das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff trägt; die grösste Säuren vom Typus der Isovaleriansäure, während die normalen Säuren den Isosäuren ziemlich nahe stehen und die Mitte zwischen beiden Typen einnehmen.

Ob diese Regelmässigkeit eine durchgehende ist, muss erst durch eine Reihe neuer Messungen festgestellt werden, die ich in nächster Zeit folgen lassen werde.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Dr. Pomeranz für seine liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Über die unterschweflige (hydroschweflige) Säure

von

Arnold Nabl.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(**Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1899.**)

Wie die Angaben von E. Schär[1] zeigen, war Schönbein nicht allein der Entdecker dieser Säure, sondern hat auch schon über deren Verhalten, hauptsächlich über das zu Indigblau, viel gearbeitet.[2] Trotzdem finden wir in den meisten Handbüchern seinen Namen nicht genannt. Seine Arbeiten fallen in das Jahr 1852 und wurden von Schützenberger erst 1869 wiederholt. Er fand für das Natriumsalz dieser von Schönbein entdeckten »eigenthümlichen Säure« die Formel $NaHSO_2$ und gab ihr den Namen hydroschweflige Säure — ihren Salzen den der Hydrosulfite. So berechtigt nun auch diese Nomenclatur Herrn Schützenberger geschienen haben mag, war sie doch nicht am Platze, weil schon damals saure Salze der schwefligen Säure (wie $NaHSO_3$) bekannt waren, die bereits diesen Namen führten. Ich will daher, wie dies Bernthsen schon 1881 vorgeschlagen hat,[3] Schützenberger's hydroschweflige Säure »unterschweflige Säure« und

---

[1] B., J. 1894., Bd. III, S. 2714.

[2] I. Über den entfärbenden Einfluss einer eigenthümlichen Säure des Schwefels und deren Salze auf das in Schwefelsäure gelöste Indigblau. Verh. der Basler Nat.-forsch. Gesellschaft 17. November und 19. December 1852.

II. Über die Farbenänderungen. Diese Berichte, 11. S. 464 (1853).

III. Über die Entbläuung der Indigolösung durch saure Sulfite. Verh. der Baseler Nat.-forsch. Gesellschaft II. S. 15 (1858).

[3] A., Bd. 208, S. 142—181; Bd. 211, S. 285—305. — R. v. Wagner, Dingler's pol. Journal, 225, S. 383.

die Hydrosulfite »Hyposulfite« nennen. Die bis dahin »unterschweflige« genannte Säure wurde von Roscoe-Schorlemer als Thioschwefelsäure bezeichnet.

Das Natriumhyposulfit stellte Bernthsen, wie auch später Schützenberger durch Einwirkung von Zink auf saures schwefligsaures Natrium her. Bei dieser Darstellung befand sich aber das Salz anfangs in einer ganz wässerigen Lösung; erst nachdem es behufs Entfernung von Zink- und Natriumsulfit in Kolben mit Alkohol gegossen worden war, befand es sich in weingeistiger Lösung. Zugegeben nun, dass sich das Salz in derselben nicht mehr viel verändert, war es doch genügend lange der Einwirkung des Wassers ausgesetzt, für welche beide Forscher Gleichungen angeben. Schützenberger:

$$2\,SO_2HNa = S_2O_3Na_2 + H_2O,$$

und Bernthsen:

$$2\,S_2O_4Na_2 = S_2O_3Na_2 + S_2O_5Na_2.$$

Diese Zersetzung nun gepaart mit dem unvollständigen Ausfällen des Zink- und Natriumsulfites in weingeistiger Lösung, hatte zur Folge, dass es Bernthsen trotz vorsichtigster Operation nicht gelang, mehr als 40% Natriumhyposulfit in seiner zur Analyse angewandten Substanz zu erhalten; und deshalb musste er auch davon absehen, den vielfach vermutheten Zusammenhang dieser unterschwefligen Säure $H_2S_2O_4$ mit den Sulfinsäuren RSO_2H und den Sulfonen R_2SO_2 zu studiren.

Trotzdem gelang es ihm, durch peinliche und langwierige Untersuchungen[1] auf indirectem Wege, wohl nicht Herrn Schützenberger,[2] aber doch die Mehrzahl der Chemiker zu überzeugen, dass die Formel des Natriumhyposulfites nicht $NaHSO_2$ lauten könne, sondern vielmehr als $Na_2S_2O_4$ aufzufassen sei.

Schützenberger stellte für die Bildung der Säure die Gleichung auf:

$$Zn + 2\,SO_2 + H_2O = ZnSO_3 + H_2SO_2.$$

Dieselbe entbehrt jedoch jeder quantitativen Controle.

---

[1] L. c.

[2] C. r. 92, S. 875; 93, S. 151.

Bernthsen stellte dieser Ansicht die Gleichung

$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$$

entgegen und weist auch nach, dass bei Einwirkung wässeriger Lösungen von Schwefeldioxyd auf Zink »in der That nahezu aller Schwefel der schwefligen Säure in unterschwefligsaures Zinkoxyd ZnS_2O_4 übergeht und auf 2 Atome Schwefel 1 Atom Zink gelöst wird«.

Obwohl nun dieser Nachweis mit allem Scharfsinne und fast quantitativ geführt wurde — es geschah auf dem Wege der Titration —, fanden diese Resultate nicht Aufnahme in die Literatur, und wir finden in fast allen Büchern beide Formeln, die von Schützenberger und von Bernthsen, angeführt und dem Leser zur Auswahl überlassen.

Über die Herstellung reiner Hyposulfite ist aber seit Bernthsen nichts veröffentlicht worden, und erschien es deshalb wünschenswerth, dieselbe wieder aufzunehmen.

Löst man Zink bei niedriger Temperatur in wässeriger schwefliger Säure, so bildet sich, wie Bernthsen nachgewiesen hat, fast quantitativ Zinkhyposulfit; dasselbe bleibt in Wasser gelöst. Gibt man Alkohol zu, so fällt es in grossen Mengen als Krystallbrei aus, da es, im Gegensatze zum Natriumsalz, in Alkohol schwer löslich ist. Doch hatte ich zu dieser Darstellung kein Vertrauen, weil ich, wie schon erwähnt, die Einwirkung des Wassers auf die Hyposulfite für eine raschere halte als Schützenberger und Bernthsen.

Ich wählte darum eine andere Methode, die bei der geringen Löslichkeit des Hyposulfits in Alkohol wohl geringere Ausbeute, aber wenigstens reines Material lieferte.

In einen Kolben, der mit absolutem, wiederholt über Natrium destillirten Alkohol und mit granulirtem Zink (etwa bis dasselbe den Boden bedeckt) gefüllt ist, leitet man unter Luftabschluss mit Schwefelsäure getrocknetes Schwefeldioxyd. Der ganze Kolben wird, um möglichst viel Schwefeldioxyd zu absorbiren und eventuell Zersetzung des gebildeten Zinksalzes zu verhüten, gekühlt. Nachdem der Alkohol gesättigt ist, verkorkt man gut und lässt stehen; schon nach einer halben Stunde beginnt die Ausscheidung eines weissen Niederschlages.

Man wiederholt nun öfters dieses Einleiten, unter Beobachtung derselben Cautelen, in Unterbrechungen von einem Tage, filtrirt dann den weissen Niederschlag von dem Alkohol ab und beobachtet bald im Filtrate die Ausscheidung eines watteähnlichen Niederschlages, den das Mikroskop zu langen Nädelchen auflöst.

Herr Hofrath Prof. V. v. Lang hatte die grosse Liebenswürdigkeit, sich der Aufgabe zu unterziehen, diese kleinen Krystalle zu messen, und ich lasse hier seine Mittheilung folgen, für welche ich ihm zugleich meinen ergebensten Dank ausspreche.

»Die Krystalle gehören in das rhombische System, obwohl die Flächen (111) meist in monoklinischer Ausbildung auftreten. Es spricht jedoch auch das optische Verhalten für den rhombischen Charakter. An den langen nadelförmigen Krystallen wurde noch das Prisma (110) und die Fläche (100) beobachtet, welche die stumpfen Seitenkanten des Prismas abschneidet. Die Messungen ergaben für die Axenlängen:

$$a : b : c = 1 : 0 \cdot 9827 : 0 \cdot 5596.«$$

Lässt man nun diese watteähnliche Krystallmasse absitzen, so kann man den Alkohol durch Decantation entfernen und trocknet das noch feuchte Salz im Vacuum über Schwefelsäure. Bei dieser Operation verliert es leider gewaltig an Volumen und büsst auch sein ausgesprochen krystallinisches Aussehen ein.

Aus dieser Darstellungsweise ergeben sich zwei wichtige Folgerungen; dass

I. In eine solche Salzmolekel — bei vollständigem Fernhalten von Wasser und nicht stattgehabter Veränderung des Alkohols — auch kein Wasserstoffatom eintreten konnte: und dass

II. wenigstens als primäre Reaction — da beim Stehen keine Schwefelabscheidung zu bemerken ist — das Schwefeldioxyd als solches oder in einer multiplen Proportion zum Zink addirt erscheinen müsste.

Das in Alkohol unlösliche Salz, welches man reichlich erhält, ist kein einheitliches Product, es dürfte vielmehr, wie dies Bernthsen schon bei Einwirkung gasförmigen Schwefel-

dioxydes auf in Wasser suspendirtes Zink bemerkte, ein Gemenge von Zinksalzen sein, das auf dem Wege secundärer Reaction aus dem Zinkhyposulfit enstanden ist; umso mehr als die Analysen dieses zu Untersuchungen nicht besonders einladenden Gemenges annähernd dieselben Zahlen gaben als die hier folgenden des alkohollöslichen Zinksalzes.

Es ist selbstverständlich, dass das alkohollösliche Product weder Constitutions-, noch Krystallwasser enthalten kann, wohl aber scheint es Krystallalkohol zu besitzen, den es jedoch beim Trocknen im Vacuum verliert.

Das Zinksalz wurde in Säure gelöst, mit Soda gefällt, decantirt, geglüht.

I. 0·3005 *g* Substanz gaben 0·1274 *g* Zinkoxyd.
II. 0·3663 *g* Substanz gaben 0·1543 *g* Zinkoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für ZnS_2O_4
	I.	II.	
Zn	34·05	33·84	33·80

Den Gesammtschwefel bestimmte ich nach Carius, wobei man jedoch die Salpetersäure auf die in einem Glasröhrchen befindliche Substanz erst nach erfolgtem Zuschmelzen des Rohres reagiren lassen darf, da das sich entwickelnde Schwefeldioxyd nicht proportional seiner Entwicklung oxydirt wird, entweicht und empfindliche Verluste am Gesammtschwefel nach sich zieht. Die quantitative Analyse ergab:

I. 0·4528 *g* Substanz gaben 1·0921 *g* Bariumsulfat.
II. 0·4231 *g* Substanz gaben 1·0213 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für ZnS_2O_4
	I.	II.	
SO_2	66·12	66·27	66·20

Aus diesen Analysen geht nun hervor, dass die Bildung des Zinkhyposulfites in Wasser, wie Bernthsen durch Titration

nachgewiesen hat, jetzt in Alkohol gewichtsanalytisch nachgewiesen erscheint,

$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4,$$

wobei der Alkohol nur als Lösungsmittel in Action tritt.

Um nun auch bezüglich der noch in Frage gestellten Basicität der unterschwefligen Säure quantitative Belege zu bieten, wollte ich das Silbersalz herstellen; doch scheiterte dieses Unternehmen an der Lichtunbeständigkeit dieses Productes.

Da die Ausbeuten des Verfahrens, nach dem ich arbeitete, schlechte sind, werde ich jenes Zinkhyposulfit, welches man aus wässeriger Lösung mit Alkohol fällt, analysiren und, wenn es — wie nach Bernthsen zu erwarten — auch rein oder annähernd rein ist, so wäre dies die weitaus angenehmere Methode, sich in Besitz grösserer Mengen von Zinkhyposulfit zu setzen, um dann den Zusammenhang der unterschwefligen Säure mit Sulfinsäuren und Sulfonen zu studiren, Ester derselben herzustellen und den bereits von Bernthsen vermutheten Zusammenhang der Reihe

$H_2S_2O_3$ Thioschwefelsäure,
$H_2S_2O_4$ Unterschweflige Säure,
$H_2S_2O_5$ Pyroschweflige Säure

näher zu beleuchten. Dies möge einer späteren Mittheilung hiermit vorbehalten sein.

Über die Veresterung der Camphersäure

von

Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1899.)

Die zahlreichen, bereits vorliegenden Beobachtungen über die Veresterung der Camphersäure[1] beziehen sich auf die Einwirkung von Alkoholen auf die Camphersäure bei Gegenwart von Mineralsäuren, auf die Einwirkung von Alkoholen oder Natriumalkylaten auf Camphersäureanhydrid und auf die theilweise Verseifung der neutralen Camphersäureester. Behufs Prüfung einiger Gesetzmässigkeiten, die durch meine früheren Arbeiten[2] wahrscheinlich geworden sind, habe ich nunmehr auch die Einwirkung von Jodalkyl auf das saure Kalisalz und die Einwirkung von Natriummethylat auf Camphersäureanhydrid bei Gegenwart von Benzol untersucht.

Zum Zwecke der Darstellung der Campherestersäuren wurde ausserdem die Veresterung mit Alkohol und Schwefelsäure vorgenommen.

Die Reinheit der verwendeten Camphersäure wurde durch den Schmelzpunkt (186°) geprüft; Riban[3] gibt 187° an. Die Meinungsverschiedenheiten über den Schmelzpunkt der Camphersäure (Kachler[4] hält 178° für allein richtig, Brühl[5] 187°)

---

[1] Bezüglich der Literatur siehe die Citate in meiner Arbeit: »Untersuchungen über die Hemipinsäure und die Esterbildung« (Monatshefte für Chemie, *16*, 75, 141 [1895]).

[2] Monatshefte für Chemie, *16*, 141 [1895]; *18*, 418, 629 [1897].

[3] Jahresberichte für Chemie, 1875, S. 395.

[4] Liebig's Ann., *197*, 192 [1879].

[5] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, *24*, 3405 [1891].

kommen daher, dass die Camphersäure in zwei Modificationen erhalten wurde.[1]

Den Schmelzpunkt des Camphersäureanhydrids habe ich bei zwei auf verschiedene Art dargestellten Proben zu $218^1/_2$ bis 219° gefunden, während bisher meist 216—217° angegeben wurde. Doch liegen auch höhere Angaben vor. Aschan[2] gibt 220—221° an, Oddo und Manuelli[3] 222°.

Das Camphersäureanhydrid ist in Benzol und Xylol leicht löslich.

Veresterung der Camphersäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure.

Dieser Versuch wurde gemacht, um in möglichst bequemer Weise Proben der beiden Methylestersäuren der Camphersäure zu erhalten. Ich verfuhr (von den Angaben von Loir[4] und Walker[5] nur unwesentlich abweichend) folgendermassen:

10 *g* Camphersäure, 20 cm^3 absoluter Methylalkohol und 5 cm^3 concentrirte Schwefelsäure wurden zwei Stunden am Wasserbade erhitzt. Die erhaltene klare Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, mit viel Wasser versetzt, wobei sich ein Öl ausschied, dann unter Kochsalzzusatz dreimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde concentrirt und dann wiederholt mit sehr verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung enthält dann noch Neutralester, welcher durch mehrstündiges Kochen mit der berechneten Menge verdünnter methylalkoholischer Kalilauge glatt zu Camphersäureallomethylester verseift wurde.

Die verdünnte Kalilauge enthält die Orthoestersäure. Diese fiel beim Ansäuern mit Salzsäure als Öl heraus, welches nach dem Aufnehmen mit Äther und Verdunsten nicht krystallisirte.

---

[1] Vergl. Tammann (Zeitschr. für physik. Chemie, *25*, 466), wo ausser den bei 178° und 187° schmelzenden Modificationen noch vier andere erwähnt sind.

[2] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, *27*, 2010 [1894].

[3] Chem. Centralblatt, 1897, I. 40.

[4] Jahresberichte für Chemie, 1852, 464.

[5] Journal of the chem. Soc. *61*, 1088 [1892].

Ebenso wenig erzielte ich Krystallisation durch Fällung der Acetonlösung mit Wasser, durch Fällung der Lösung in Kalilauge mittelst Salzsäure oder durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Dagegen gelang es, Krystallisation zu erzielen durch Umkrystallisiren aus Petroläther (worin übrigens die Estersäure zu leicht löslich ist, als dass seine Anwendung zur Reinigung geringer Mengen empfehlenswerth wäre) oder durch Destillation im Vacuum und Aufstreichen des öligen Destillates auf eine Thonplatte. In dem Destillat konnte übrigens durch Umkrystallisiren aus Ligroin etwas Camphersäureanhydrid (Schmelzpunkt $218^1/_2$—219°) nachgewiesen werden. Nachdem einmal Krystalle erhalten worden waren, hatte es keine Schwierigkeit, auch das nicht destillirte Öl durch Einsaat zur Krystallisation zu bringen.

Die Ausbeute betrug 4 *g* Neutralester und 5·4 *g* Orthoestersäure, so dass das Verfahren als Darstellungsmethode empfohlen werden kann. Die rohen Esterproben erwiesen sich bei der Prüfung mit Natrium und Nitroprussidnatrium als schwefelfrei.

Eigenschaften der Campherestersäuren.

Der Zweck der hier mitzutheilenden Beobachtungen, eine gute Methode zur Trennung der beiden Isomeren zu finden, wurde nur sehr unvollkommen erreicht.

Um das Verhalten der Salze der Methylestersäuren kennen zu lernen, wurde je 0·1 *g* der Estersäuren (Schmelzpunkte der angewendeten Proben 69—71° und 84—85°) in je 10 cm^3 Wasser gelöst, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und gekocht, bis neutrale Reaction eingetreten war. Die so erhaltenen Lösungen, welche selbstverständlich nicht mit Sicherheit als reine Lösungen der Ammoniumsalze der Estersäuren angesprochen werden können, wurden durch Lösungen von Mangansulfat, Zinksulfat, Mohr'schem Salz, Chlorbaryum, Chlorcalcium und Magnesiumsulfat nicht gefällt. Bleizuckerlösung fällte die Lösungen beider Estersäuren sofort. Quecksilberchlorid gab allmälig Fällung. Ein verschiedenes Verhalten zeigte sich nur gegen Lösungen von Kupfersulfat und Silber-

nitrat. Silbernitrat gab in Lösungen des Orthoesters einen geringen, in Lösungen des Alloesters einen starken Niederschlag. Die Niederschläge sind etwas lichtempfindlich.

Kupfersulfat gab in beiden Lösungen Fällungen, die in der Flüssigkeit hellgrün, auf dem Filter blaugrün aussahen; die Lösung des Orthoesters gab eine stärkere Fällung als die des Alloesters. Sehr verdünnte Kupfersulfatlösung fällte nur die Lösungen des Orthoesters. Doch gelang es nicht, in Syrupen, welche beide Estersäuren und Camphersäure enthielten, durch fractionirte Fällung mit Kupfersulfat eine befriedigende Trennung zu bewirken. Silbernitrat lieferte anscheinend etwas bessere, aber doch auch sehr unbefriedigende Ergebnisse.

Ein Versuch, die Anilinsalze darzustellen, verlief resultatlos. Ätherische Lösungen der beiden Estersäuren wurden mit einem kleinen Überschusse von Anilin versetzt. Es trat keine Krystallisation ein. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieben Öle nebst Krystallen, aus denen beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure alles Anilin entwich.

Reine Gemische der beiden Estersäuren krystallisiren nicht allzu schwierig. Ein durch Zusammenschmelzen gleicher Theile am Wasserbade bereitetes Gemisch ging beim Stehen über Nacht in stark mit Syrup durchtränkte Krystalle über. Die Krystallisation war ein Gemisch; denn eine Probe davon schmolz nach dem Aufstreichen auf Thonplatten bei 49—62°. Nach längerer Zeit erstarrte der Syrup vollständig.

Dagegen wird das Krystallisationsvermögen eines Gemisches der Estersäuren durch Zusatz von Camphersäure sehr vermindert. Ein durch Zusammenschmelzen am Wasserbade bereitetes Gemisch von je zwei Theilen der beiden Estersäuren und einem Theile Camphersäure blieb syrupös und schied nur eine geringe Krystallisation aus, die überwiegend aus Camphersäure bestand. Sie schmolz nach dem Aufstreichen auf Thonplatten bei 75—165°. Es schien, als ob die Krystallisation auf der Thonplatte sich vermehrt hätte; ich bin geneigt, anzunehmen, dass sich aus dem Syrup zuerst nur Camphersäure ausschied und erst auf der Thonplatte auch etwas Estersäure krystallisirte.

Einwirkung von Jodmethyl auf saures Kaliumcamphorat.

Die Darstellung des **sauren Kalisalzes** der Camphersäure in fester Form ist mir nicht gelungen; ähnliche Erfahrungen hat bereits Kemper gemacht.[1]

Aus der in üblicher Weise bereiteten wässerigen Lösung des sauren Kaliumcamphorats krystallirte zuerst ein Viertel der Camphersäure fast aschefrei aus. Die durch Einengen der Mutterlauge erhaltenen Krystallisationen enthielten nach dem Trocknen bei 100° der Reihe nach 3·70, 4·92, 10·42, 24·79% Kalium. Für das neutrale Salz berechnen sich 28·29% Kalium, für das saure 16·41%. Die letzte Fraction war der Verdunstungsrückstand und wurde bei 130° getrocknet; doch ging das Wasser schon fast vollständig im Vacuumexsiccator fort. Der Wassergehalt stieg mit dem Kaligehalt; bei den beiden ersten Fractionen betrug er nur einige Zehntelprocente.

Ebenso wenig liess sich das saure Salz aus der alkoholischen Lösung erhalten. Eine alkoholische Lösung von Camphersäure, welche mit der zur Bildung des sauren Salzes nöthigen Menge Ätzkali (in Form von Verbrennungskalilauge) versetzt war, schied erst Krystalle ab, als sie durch das Einengen dickflüssig geworden war; die lufttrockene Krystallisation erlitt bei 137° keinen erheblichen Gewichtsverlust und enthielt 9·29% Kalium.

Mit Rücksicht auf die grosse Löslichkeit des camphersauren Kalis in Alkohol wurde die **Veresterung** in folgender Weise durchgeführt.

Die klare Lösung von 25 *g* Camphersäure und 7 *g* Ätzkali in 76 cm^3 Methylalkohol wurde mit der berechneten Menge (17 3/4 *g*) Jodmethyl versetzt. Nun wurde zwei Tage stehen gelassen und während dieser Zeit 12 1/2 Stunden gekocht, dann vom ausgeschiedenen Jodkalium abgegossen und neuerdings neun Stunden gekocht. Es trat nur noch geringe Jodkaliumausscheidung ein; Jodmethyl war noch durch den Geruch nachweisbar. Nun wurde am Wasserbade verdampft und der krystallinische, mit Syrup durchtränkte Rückstand im Scheidetrichter mit Wasser und Äther unter Zusatz von schwefeliger

[1] Archiv der Pharmacie, *160*, 106 [1862]; *167*, 23 [1864].

Säure und Salzsäure geschüttelt. Dabei ging Alles in Lösung. Die gelbliche ätherische Lösung wurde durch Schütteln mit wenig wässeriger schwefeliger Säure entfärbt, die sämmtlichen wässerigen Lösungen noch viermal unter Kochsalzzusatz mit Äther geschüttelt und die ätherischen Lösungen jedesmal durch schwefelige Säure entfärbt.

Die ätherische Lösung wurde dann concentrirt und durch wiederholtes Ausschütteln mit sehr verdünnter Kalilauge, bis beim Ansäuern keine Trübung entstand, von sauren Substanzen befreit; sie enthielt dann noch 5 *g* neutralen Campher-säuremethylester.

Die sauren Substanzen wurden aus der kalischen Lösung durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen. Der syrupöse, durch eine krystallinische Ausscheidung getrübte Ätherrückstand wurde mit Petroläther ausgekocht, wobei 7·28 *g* Campher-säure ungelöst blieben; beim Erkalten schieden sich weitere 0·13 *g* aus. Das Filtrat hinterliess beim Verdunsten einen Syrup, der durch Einsaat der beiden Estersäuren nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Er wurde im Vacuum fractionirt destillirt. Die Destillate krystallisirten theilweise. Beim Auflösen in Äther und Schütteln mit verdünnter Kalilauge blieb in der ätherischen Lösung etwas Camphersäureanhydrid (1·90 *g*). Letzteres ist wahrscheinlich bei der Destillation aus Camphersäure entstanden, die noch der Estersäure beigemengt war. Wäre das Anhydrid durch Zersetzung der Estersäuren bei der Destillation entstanden, so wäre daneben Bildung von Neutralester zu erwarten gewesen; das Auftreten des letzteren konnte aber nicht nachgewiesen werden.

Es gelang nicht, die sauren Substanzen, welche von der Kalilauge aufgenommen worden waren, annähernd vollständig zu trennen; immerhin liess sich aber nachweisen, dass beide Estersäuren darin enthalten waren. Aus dem Fehlen des Krystallisationsvermögens darf nach dem früher Mitgetheilten wohl geschlossen werden, dass das Gemisch auch Camphersäure enthielt, wenn auch durch Auflösen in Petroläther keine mehr abgeschieden werden konnte.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder schwachem Weingeist konnten zunächst kleine Mengen von Alloester

abgeschieden werden. Der Schmelzpunkt der reinsten Probe war 79—83°. Dass es wirklich Alloester war, ging daraus hervor, dass der Schmelzpunkt nach dem Verreiben mit ungefähr der gleichen Menge reinen Alloesters bei 83—85° lag.

Eine weitere kleine Menge Alloester wurde erhalten, als das syrupöse Gemisch in neutrales Ammonsalz verwandelt und mit verdünnter Kupfersulfatlösung fractionirt gefällt wurde. Aus den Niederschlägen wurden die Estersäuren durch Lösen in Ammoniak, Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern wiedergewonnen.

Die Hauptmenge der Estersäuren wurde immer wieder als Syrup (mit oder ohne theilweise Krystallisation) erhalten. Durch Aufstreichen auf Thonplatten konnten meistens Krystallisationen erhalten werden, die jedoch sehr unscharfe Schmelzpunkte (37—62° und dergleichen) zeigten.

Ein Theil dieser Syrupe wurde wieder in Ammoniaksalze verwandelt (durch Auflösen in wenig Methylalkohol, Verdünnen mit Wasser, Zusatz von Ammoniak und Austreibung des geringen Überschusses durch Kochen) und die verdünnte Lösung mit Silbernitrat fractionirt gefällt. Die Silbersalze wurden durch Lösen in Ammoniak, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern zerlegt. Die erste so erhaltene Estersäure-Fraction schmolz bei 49—74° und gab beim Lösen in wenig Alkohol und Eingiessen in heisses Wasser fast reinen Alloester (Schmelzpunkt 85—87°). Die letzte Fraction krystallisirte nur theilweise. Nach dem Aufstreichen auf eine Thonplatte lag der Schmelzpunkt bei 37—55°. Durch zweimaliges Fällen der Lösung in Aceton mittelst Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 71—75°. Es lag Orthoester vor; denn beim Verreiben mit Orthoester blieb der Schmelzpunkt ungeändert, während er beim Verreiben mit Alloester auf 50 bis 66° fiel.

Im Ganzen wurden bloss 0·65 *g* Alloester und 0·22 *g* Orthoester isolirt, zum Theil, weil viel Substanz in die Thonplatten ging. Da die Gesammtmenge der gebildeten Estersäuren nahezu 10 *g* betrug (neben 5 *g* Neutralester und ungefähr 10 *g* nicht veresterter Camphersäure), so kann über das Mengenverhältniss der beiden Estersäuren nichts ausgesagt werden. Bei einer Wiederholung des Versuches wäre an der Hand der

gewonnenen Erfahrungen wohl eine erheblich bessere, aber jedenfalls (so lange keine besseren Methoden gefunden werden) keine annähernd vollständige Trennung zu erzielen gewesen. Ich habe mich daher mit diesem einen Versuch begnügt, dessen Ergebniss ist: Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf saures Kaliumcamphorat in methylalkoholischer Lösung entstehen **beide** Estersäuren (in unbekanntem Mengenverhältnisse) und daneben beträchtliche Mengen von Neutralester.

Es ist hiemit zum ersten Male Allomethylestersäure durch directe Veresterung der Camphersäure erhalten worden, während bisher nur ihre Entstehung durch Verseifung des Neutralesters bekannt war.

Einwirkung von Natriummethylat auf Camphersäureanhydrid.

Brühl und Braunschweig[1] erhielten bei der Einwirkung von Natriummethylat oder -Äthylat in Gegenwart der betreffenden Alkohole auf Camphersäureanhydrid ausschliesslich Orthoestersäuren. Aus Angaben von Tiemann und Krüger[2] ist jedoch zu schliessen,[3] dass Camphersäureanhydrid unter Umständen mit Natriumalkylaten Alloestersäuren geben kann. Ferner haben meine Versuche[4] gezeigt, dass Hemipinsäureanhydrid bei der Einwirkung von Natriummethylat α- und β-Estersäure liefert, und zwar von letzterer um so mehr, je sorgfältiger die Mitwirkung von Methylalkohol ausgeschlossen wurde. Es war daher zu erwarten, dass die Einwirkung von Natriummethylat auf Camphersäureanhydrid bei möglichstem Ausschluss von Wasser auch Alloestersäure liefern werde. Daher habe ich diese Reaction untersucht.

Das Camphersäureanhydrid wurde nach der sehr empfehlenswerten Methode von Königs und Eppens[5] dargestellt.

---

[1] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, *26*, 286 [1893].

[2] Ebendort, *29*, 903 [1896].

[3] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *18*, 429 [1897].

[4] Monatshefte für Chemie, *18*, 418 [1897].

[5] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, *26*, 817 [1893].

Zur Bereitung des Natriummethylats beabsichtigte ich, mit Aluminiumamalgam nach der Vorschrift von H. Wislicenus und Kaufmann[1] entwässerten Methylalkohol zu verwenden. Dabei erhielt ich jedoch ein Aluminiummethylat als weisses, sehr hygroskopisches Pulver, welches sowohl an der Luft, als auch im Vacuumexsiccator (in diesem jedoch langsamer) fortwährend an Gewicht abnahm, offenbar, indem es durch Wasserdampf in Aluminiumhydroxyd übergeführt wurde. Als die Substanz bereits mehrere Wochen im Vacuumexsiccator gestanden war, ergab sie bei der Analyse 26·60% Aluminium, 6·15% Wassterstoff, 21·14% Kohlenstoff, ungefähr entsprechend der Zusammensetzung $3Al(OCH_3)_3+2Al(OH)_3$, welche 26·22% Al, 20·91% C und 6·43% H fordert.

Zum Trocknen des Methylalkohols ist jedenfalls die Anwendung eines durch sorgfältiges Waschen von Chlor völlig befreiten Aluminiumamalgams nöthig.[2] Ich habe mich darauf beschränkt, den Methylalkohol mit Kalk zu trocknen.

In 30 cm^3 entwässerten Methylalkohol wurde die für $17^1/_4\,g$ Camphersäureanhydrid berechnete Menge (2·13 g) Natrium unter Einleiten von getrocknetem Wasserstoff gelöst. Dann wurde der Methylalkohol im Wasserstoffstrom abdestillirt und zuletzt bis 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Camphersäureanhydrid ($17^1/_4\,g$) und 250 cm^3 über Natrium entwässerten Benzols zugefügt. Es wurde fortwährend Wasserstoff durchgeleitet und das andere Ende des Apparates mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen gehalten. Nun blieb das Gemisch fünf Tage stehen; während dieser Zeit wurde durch 18 Stunden gekocht. Schliesslich war das Natriummethylat grossentheils zerfressen; dafür hatte sich ein durchscheinender Klumpen gebildet. Dann wurde der Kolbeninhalt mit schwach kalihaltigem Wasser geschüttelt. Im Benzol blieben 5·03 g Camphersäureanhydrid gelöst.

Die wässerig-alkalische Lösung wurde angesäuert und dreimal ausgeäthert. Der syrupöse Ätherrückstand liess sich nur

[1] Ebendort, *28*. 1324 [1895].

[2] Vergl. H. Wislicenus und J. Kaufmann, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, *28*, 1985 [1895]; Hillyer und Crooker, Chem. Centralblatt 1897, I, 318; Hillyer, ebendort, 1897, II, 409.

sehr unvollständig entwirren. Es gelang, daraus 3·7 *g* Orthoestersäure, sowie etwas Camphersäure abzuscheiden. Die Orthoestersäure wurde grösstentheils durch fractionirte Fällung der Lösung in Aceton mittelst Wasser erhalten. Sie schmolz bei 72—75°. Dass es wirklich Orthoestersäure war, ging daraus hervor, dass beim Verreiben mit auf anderem Wege erhaltener Orthoestersäure der Schmelzpunkt ungeändert blieb, während er beim Verreiben mit Alloestersäure auf 44 bis 61° sank. Kleine Mengen der Orthoestersäure wurden ausserdem bei der fractionirten Fällung mit Kupfersulfat erhalten. Die Camphersäure wurde theils aus den letzten Mutterlaugen der Fällung von Acetonlösungen mit Wasser, theils aus den ersten Fractionen der Fällungen mit Kupfersulfat erhalten, indem sie von beigemengten Syrupen durch Aufstreichen auf Thonplatten befreit wurde.

Umkrystallisiren der Syrupe aus Wasser oder Petroläther wurde vergeblich versucht. Ebenso liessen sich die übrigbleibenden Syrupe und niedrig (z.B. bei 36—62°) schmelzenden Gemische durch fractionirte Fällung mit Kupfersulfat nicht weiter trennen. Um die Alloestersäure, deren Gegenwart in den Gemischen zu vermuthen war, nachzuweisen, wurde daher die Thatsache benützt, dass die Alloestersäuren viel schwerer verseift werden als die Orthoestersäuren.[1] Es war zu erwarten, dass bei unvollständiger Verseifung eines Gemisches der beiden Estersäuren ganz überwiegend Alloester unverseift bleiben würde. Damit auf diesem Wege erhaltener Alloester als ursprünglicher Bestandtheil des Gemisches vor der Verseifung angesprochen werden durfte, musste ferner die Abwesenheit von Neutralester sichergestellt werden, da letzterer bei der Verseifung Alloester liefert.

Es wurden daher die übriggebliebenen Gemische (4 *g*) in verdünnter Kalilauge gelöst und zur Entfernung etwa anwesenden Neutralesters ausgeäthert. Der Äther gab nur einen geringen, zum Theile festen Rückstand. Aus der alkalischen Lösung wurden die Estersäuren durch Ansäuern und Aus-

---

[1] Brühl und Braunschweig, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, *25*, 1803 [1892].

äthern wiedergewonnen, in Methylalkohol gelöst, unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit Kalilauge neutralisirt und mit einer zur völligen Verseifung voraussichtlich unzureichenden Menge Kalilauge versetzt. Im Ganzen wurden 33 cm^3 Normalkalilauge zugefügt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, fünf Stunden am Wasserbade erwärmt, angesäuert und ausgeäthert. Der krystallinische Ätherrückstand wurde mit Petroläther ausgekocht, wobei 2 *g* Camphersäure ungelöst blieben. Das Filtrat gab einen öligen Rückstand (0·98 *g*), der durch Einsaat von Alloester zur Krystallisation angeregt wurde und dann bei 50—69° schmolz. Durch Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist wurden daraus 0·56 *g* Alloester vom Schmelzpunkte 84—85° erhalten; der Schmelzpunkt änderte sich nicht beim Verreiben mit Alloester, sank dagegen auf 45—66° beim Verreiben mit Orthoester.

Somit ist festgestellt, dass bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Camphersäureanhydrid bei Gegenwart von Benzol und Ausschluss von Wasser nicht bloss Orthoestersäure, sondern auch Alloestersäure in erheblicher Menge entsteht.

Besprechung der Versuche.

α) Einwirkung von Halogenalkylen auf saure Salze unsymmetrischer Dicarbonsäuren.

Als ich daran ging, aus eigenen und fremden Beobachtungen über die Esterbildung allgemeine Gesetzmässigkeiten abzuleiten, habe ich unter Hervorhebung der Unzulänglichkeit des vorliegenden Beobachtungsmaterials[1] den Satz ausgesprochen, dass bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf saure Salze unsymmetrischer Dicarbonsäuren das stärkere (elektrolytisch dissociirbarere) Carboxyl esterificirt wird.[2]

Die Orthoestersäuren der Camphersäure haben kleinere Affinitätsconstanten als die Alloestersäuren; es ist daher anzunehmen, dass in den Orthoestersäuren das stärkere Carboxyl esterificirt ist. Somit wäre nach der von mir aufgestellten Regel

---

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 141 [1895].

[2] Ebendort, *16*, 142 [1895]; *18*, 630 [1897].

bei der Einwirkung von Jodmethyl auf saures Kaliumcamphorat die Bildung der Orthoestersäure zu erwarten. Der Versuch hat insoferne ein abweichendes Resultat ergeben, als die Entstehung beider Estersäuren beobachtet wurde.

Doch ist durch diese Beobachtung die Regel noch keineswegs widerlegt. Ich habe bereits darauf aufmerksam gemacht,[1] dass im Allgemeinen bei der Veresterung der unsymmetrischen zweibasischen Säuren immer die Bildung beider Isomeren möglich ist, und zwar insbesondere dann, wenn die beiden Carboxyle nicht sehr verschieden sind. Bei der Camphersäure hat man in der That Grund zur Annahme, dass die beiden Carboxyle sich bezüglich ihrer elektrolytischen Dissociirbarkeit (auf die es im vorliegenden Falle vermuthlich ankommt) nicht sehr unterscheiden.[2] Es ist daher nicht befremdlich, dass in diesem Falle beide Estersäuren entstehen. Überdies verläuft die Reaction nicht glatt, da viel Neutralester entsteht.

Für die Prüfung der Giltigkeit der erwähnten Regel und der ihr zu Grunde liegenden theoretischen Betrachtungen ist daher die Ausdehnung der Versuche auf andere Säuren erforderlich.

β) Einwirkung von Natriumalkylaten auf Säureanhydride.

Für die Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride hatte ich die Regel aufgestellt,[3] dass hiebei ebenfalls das stärkere Carboxyl verestert wird. Gleichzeitig hatte ich im Widerspruch mit der einzigen damals vorliegenden diesbezüglichen Beobachtung (an der Camphersäure) die Vermuthung ausgesprochen, dass bei der Einwirkung von Natriumalkylaten auf Säureanhydride das schwächere Carboxyl esterificirt werden sollte, dass also die Anwendung von Alkoholen und Natriumalkylaten zu verschiedenen Estersäuren führen würde. In der That konnte ich zeigen,[4] dass Hemipinsäureanhydrid mit Alkoholen ganz überwiegend α-Estersäuren, dagegen mit

---

[1] Ebendort, *16*, 141 [1895].

[2] Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 156 [1895].

[3] Monatshefte für Chemie, *16*, 144 [1895]; *18*, 631 [1897].

[4] Ebendort, *18*, 420 [1897].

Natriummethylat umsomehr β-Estersäure liefert, je sorgfältiger die Mitwirkung von Alkohol ausgeschlossen wird. Nunmehr ist das Gleiche für Camphersäureanhydrid festgestellt. Dieses liefert nach Versuchen anderer Forscher (insbesondere von Brühl und Braunschweig[1]) mit Alkoholen mit oder ohne Natriumalkylat nur Orthoestersäure, nach meinem Versuche mit Natriummethylat bei Ausschluss von Methylalkohol beide Estersäuren.

Die Versuche über die Veresterung unsymmetrischer mehrbasischer Säuren werden fortgesetzt.

---

[1] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, *26*, 286 [1893].

Zur Kenntniss der Condensationsproducte von *o*-Aldehydosäuren mit Ketonen

von

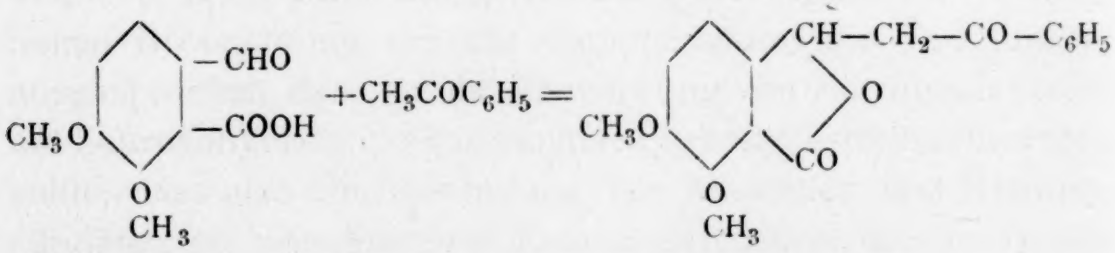
Hugo Ludwig Fulda.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1899.)

Vor längerer Zeit hat Goldschmiedt[1] Condensationsproducte beschrieben, welche die Opiansäure mit Ketonen, und zwar mit Aceton und Acetophenon unter dem Einflusse verdünnter Alkalien liefert. Diese Verbindungen wurden von ihm als Lactone angesprochen und als Mekonindimethylketon, Dimekonindimethylketon und Mekoninmethylphenylketon bezeichnet.

Es wurde die Ansicht ausgesprochen, dass die Opiansäure bei dieser Reaction, wie in zahlreichen anderen Fällen, in ihrer tautomeren Form, als Oxyphtalid, reagirt habe, und dass der Vorgang, beispielsweise zwischen Opiansäure und Acetophenon, im Sinne nachstehender Gleichung statthabe:



Bestimmend für diese Annahme waren folgende Beobachtungen:

1. Die Condensationsproducte vermögen Brom nicht additionell aufzunehmen;

---

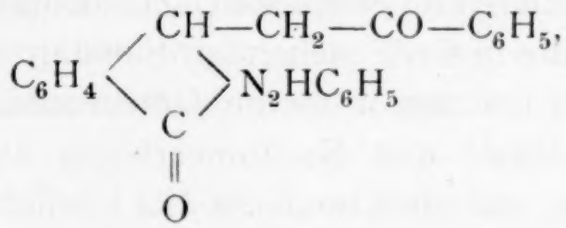
[1] Monatshefte für Chemie, 12, 474.

2. sie lösen sich selbst in concentrirter kalter Kalilauge erst nach längerem Stehen auf;

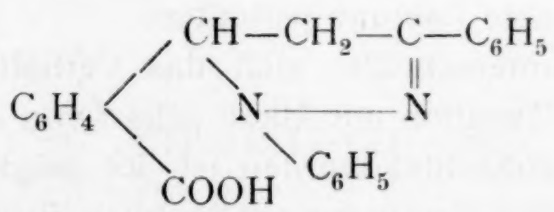
3. sie lösen sich in kaltem Natriumcarbonat nicht oder nur in sehr geringem Maasse auf.

Hieraus wurde der Schluss gezogen, dass die Substanzen weder eine doppelte Bindung, noch eine Carboxylgruppe enthalten.

Die eingehendere Untersuchung der Körper, welche Hemmelmayr[1] auf Veranlassung Goldschmiedt's ausführte, lieferte keinen Anlass, die ursprüngliche Ansicht über deren Constitution zu modificiren. Vor Kurzem hat nun A. Hamburger,[2] durch Goldschmiedt hiezu angeregt, die analogen Verbindungen aus Phtalaldehydsäure dargestellt und eine Reihe von Derivaten beschrieben. Unter Anderem wurden auch zwei isomere Verbindungen studirt, die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalidmethylphenylketon bei verschiedenen Temperaturen entstehen und denen auf Grund einer eingehenderen Discussion — dem einen die Constitution:



dem anderen die eines Pyrazolinderivates:



zugeschrieben wurden. Dass der letzteren der genannten Substanzen die obige Formel zukommt, wurde auf Grund ihrer Löslichkeit in Natriumbicarbonat und der Pyrazolinreaction entschieden. Auf den Umstand, dass sich dieselbe mit $^1/_{10}$-Normallauge titriren lässt, wurde kein besonderer Werth gelegt, da

[1] Monatshefte für Chemie, 13, 663 und ebenda 14, 390.

[2] Monatshefte für Chemie, 19, 427.

vergleichende Versuche mit unzweifelhaften Lactonen, wie Phtalid, Pseudomekonin und Phtalidmethylphenylketon, wie Hamburger constatirt haben wollte, zu dem Resultate führten, dass auch diese sich wie Säuren titriren lassen.[1] Bezüglich des Phtalids und Pseudomekonins hat sich nachträglich Hamburger's Beobachtung als irrthümlich erwiesen, wie schon in einer später erfolgten Notiz[2] berichtigt wurde, während die Condensationsproducte der Opiansäure und Phtalaldehydsäure mit Ketonen thatsächlich titrirbar sind.

Es stellte sich demnach die Nothwendigkeit heraus, diese Verhältnisse eingehender zu studiren, da die Structur der in Rede stehenden Substanzen, insoferne sie als Lactone betrachtet worden waren, durch diese Beobachtung zum mindesten zweifelhaft erscheinen konnte. Mit dieser Aufgabe wurde ich von Herrn Prof. Goldschmiedt betraut.

Zunächst war also die Frage, ob die Condensationsproducte selbst Säuren oder Lactone sind, endgiltig zu erledigen; dann musste sich die Untersuchung auch auf die von Hamburger beschriebenen Derivate erstrecken. Zur Entscheidung dieser Frage wurden die in Rede stehenden Substanzen, die sich, wie schon erwähnt, bei den früheren Untersuchungen in kaltem concentrirtem Alkali und Natriumcarbonat als nur langsam löslich erwiesen, nun auch noch auf ihre Löslichkeit in Natriumbicarbonat geprüft, wobei sich ergeben hat, dass sie in demselben ausnahmslos unlöslich sind, dass sie sich also diesbezüglich wie echte Lactone verhalten.

Dagegen unterscheidet sich das Verhalten dieser Substanzen bei der Titration mit Alkali scharf von dem, was bisher an Lactonen beobachtet worden ist. Es zeigte sich nämlich, dass die genannten Verbindungen wirklich titrirbar sind, doch können sie nicht als wahre Säuren angesehen werden, denn die Salzbildung erfolgt nicht momentan, sondern ist vielmehr eine mehr oder weniger zeitlich verzögerte. Schon beim Zusatze des ersten Tropfens der $^1/_{10}$-Normallauge zu einer mit Phenolphtaleïn versetzten, verdünnt oder absolut

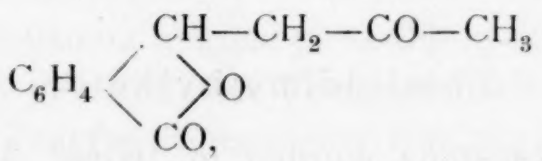
---

[1] Monatshefte für Chemie.

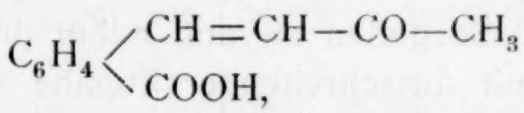
[2] Akademie-Anzeiger 19, 427.

alkoholischen, Lösung dieser Substanzen, wird die alkalische Reaction angezeigt, und erst nach einiger Zeit verschwindet diese unter Gelbfärbung der vorher farblosen Lösung. Jeder folgende Tropfen der $^1/_{10}$-Normallauge ruft dieselbe Erscheinung hervor. Diese Verzögerung der Neutralisation nimmt im Allgemeinen zu mit fortschreitendem Zusatze von Kali, und dauert es schliesslich bei manchen dieser Substanzen unter gewissen Verhältnissen stundenlang, bis die alkalische Reaction verschwindet. Sobald die zugesetzte Lauge neutralisirt ist, tritt die Gelbfärbung der Lösung hervor, welche um so intensiver wird, je weiter die Titration vorgeschritten ist.[1] Schliesslich findet Entfärbung des Phenolphtaleïns nicht mehr statt, auch beim Kochen der Lösung nicht, und dieser Punkt tritt immer dann ein, wenn auf ein Molekül Lacton annähernd ein Molekül Kalihydrat verbraucht worden ist.

Diese Erscheinung wurde nun dahin zu deuten versucht, dass die Zeit, welche nach jedem Zusatze von Kalihydrat bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction verläuft, zu einer unter Aufspaltung des Lactonringes erfolgenden intramolecularen Umlagerung benöthigt werde. So wäre dieser Vorgang z. B. am Phtaliddimethylketon in folgendes Formelbild zu kleiden:



geht zunächst über in:



und erst dieses in die ungesättigte Säure umgelagerte Lacton ist zur Salzbildung befähigt, und zwar derart, dass jeder Tropfen zugefügten Kalihydrats die Umlagerung einer äquivalenten Menge des Lactons bewirke.

---

[1] Auf die Thatsache, dass sich diese Substanzen mit intensiv gelber Farbe in Laugen lösen, hat schon Goldschmiedt in seiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand (Monatshefte für Chemie 12, 474) aufmerksam gemacht.

Die untersuchten Substanzen lassen also »langsame oder zeitliche Neutralisationsphänomene« im Sinne der kürzlich von Hantzsch[1] in seiner classischen Arbeit: »Zur Constitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen« gegebenen interessanten Darlegungen beobachten; sie gehören in die Classe der Hantzsch'schen »Pseudosäuren«. Dementsprechend reagiren sie selbst neutral,[2] und ihre mit einem Molekül Kalihydrat versetzte Lösung reagirt nach beendeter Reaction wieder neutral. Die Salzbildung geht nicht momentan vor sich, wie dies bei echten Säuren der Fall ist, sondern sie ist zeitlich verzögert und »erfolgt nur unter Änderung der Constitution«.

Die Titrationen wurden bei den einzelnen Substanzen unter mannigfaltiger Modification der Versuchsbedingungen ausgeführt; so wurden dieselben bei gewöhnlicher Temperatur, bei Eiskühlung und bei Siedehitze vorgenommen, sowohl in absolut-, wie in verdünnt-alkoholischer Lösung. Als Indicator diente stets Phenolphtaleïn. Wässerige Lösungen konnten wegen der Schwerlöslichkeit der Substanzen, besonders in kaltem Wasser, nicht in Betracht kommen. Die Titration wurde als beendet angesehen, wenn auch beim Erhitzen der Lösung die alkalische Reaction nicht mehr verschwand.

Phtaliddimethylketon.

I. 0·1470 *g* Substanz wurden in 10 *cm*³ Äthylalkohol und 20 *cm*³ Wasser gelöst. Nach Zusatz der halben theoretisch nothwendigen Menge Kalihydrat dauerte die alkalische Reaction 90 Secunden an und nahm die Verzögerungsdauer zu mit fortschreitender Zugabe von neuem Kalihydrat. Das Ende der Reaction trat erst nach stundenlangem Stehen ein. Es wurde unter Eiskühlung titrirt.

II. 0·1581 *g* Substanz, in verdünnt-äthylalkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur titrirt, liessen schon bei

---

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 32, 575.

[2] Keines der in Discussion stehenden Lactone gibt in absolut oder verdünnt-alkoholischer Lösung, mit Lackmus oder Helianthin versetzt, saure Reaction.

Zugabe der ersten Tropfen $^1/_{10}$-Normallauge eine Verzögerung der Neutralisation constatiren, welche Verzögerung schliesslich mehrere Stunden anhielt.

III. 0·1413 *g* Substanz, in 15 *cm*³ absoluten Methylalkohol gelöst, zeigten bei Eiskühlung anfangs ein ziemlich rasches Verschwinden der alkalischen Reaction, die gegen Schluss der Titration immer verzögerter eintritt.

Gefundenes Moleculargewicht			Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3$
I.	II.	III.	
196	206	188	190

Mekonindimethylketon.

I. 0·1870 *g* Substanz wurden in 10 *cm*³ Äthylalkohol und 20 *cm*³ Wasser gelöst und bei Eiskühlung titrirt. Das Verschwinden der alkalischen Reaction tritt anfangs ziemlich rasch ein, und beginnt die Verzögerung erst nach Zugabe von circa 4 *cm*³ $^1/_{10}$-Normallauge (Theorie 7·6 *cm*³) bedeutender zu werden.

II. 0·1510 *g* Substanz wurden in verdünnt-äthylalkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur titrirt. Schon nach den ersten Tropfen zugegebener Kalilauge hält die alkalische Reaction längere Zeit an; sie dauerte nach Zusatz von 3 *cm*³ einige Minuten und bei weiterer Zugabe von Lauge noch länger (die Theorie verlangt 6 *cm*³ $^1/_{10}$-Normallauge).

III. 0·1894 *g* Substanz wurden in 15 *cm*³ Methylalkohol gelöst und bei Eiskühlung titrirt. Erst gegen das Ende der Titration wurde eine verzögerte Neutralisation des Indicators beobachtet.

IV. 0·09265 *g* Substanz wurden in 15 *cm*³ Wasser und 4 *cm*³ Methylalkohol gelöst und heiss titrirt. Anfangs trat sofortiges Verschwinden der alkalischen Reaction ein und erst gegen das Ende der Titration wurde dieselbe etwas verzögert.

Gefundenes Moleculargewicht				Berechnet für $C_{13}H_{14}O_5$
I.	II.	III.	IV.	
246	251·6	247	257	250

Phtalidmethylphenylketon.

I. 0·1861 *g* Substanz wurden in 25 *cm*³ Methylalkohol und 20 *cm*³ Wasser gelöst und warm titrirt. Bis zum Schlusse erfolgte die Titration ohne Verzögerung.

II. 0·1568 *g* Substanz wurden in 40 *cm*³ Methylalkohol gelöst und bei Eiskühlung titrirt. Die Titration erfolgte anstandslos ohne Verzögerung bis zu Ende.

Gefundenes Moleculargewicht		Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3$
I.	II.	
245	252	252

Mekoninmethylphenylketon.

I. 0·1655 *g* Substanz, in Äthylalkohol gelöst, wurden mit geringem Wasserzusatz bei Eiskühlung titrirt. Die Titration erfolgte mit nur sehr geringer Verzögerung.

II. 0·1567 *g* Substanz wurden in viel Äthylalkohol gelöst und bei Eiskühlung mit alkoholischer Kalilauge titrirt, wegen der Schwerlöslichkeit dieser Substanz in Wasser. Es wurde eine entschieden verzögerte Reaction, die ganz ohne Substanzausscheidung erfolgte, constatirt.

Gefundenes Moleculargewicht		Berechnet für $C_{18}H_{16}O_5$
I.	II.	
312	312	312

Die angeführten Daten zeigen, dass die Condensationsproducte unter denselben Versuchsbedingungen sehr verschiedene Verzögerungsdauer bei ihrer Titration ergeben, dass aber auch die Begleitumstände, wie namentlich die Temperatur, von wesentlichem Einflusse für dieselbe ist. Dies muss wohl zu dem Schlusse führen, dass diese Verbindungen trotz ihrer analogen Structur der intramolecularen Umlagerung ihres

Lactonringes einen verschiedenen Widerstand entgegensetzen, dass dieser Widerstand aber auch bei derselben Substanz, je nach Natur und Concentration des Lösungsmittels und der angewandten Temperatur, grösser oder kleiner wird und nahezu Null oder doch kaum wahrnehmbar werden kann, wie dies bei der Titration des Phtalidmethylphenylketons beobachtet worden ist.

Die von Hantzsch beschriebene, eine intramoleculare Umlagerung kennzeichnende Beobachtung, dass die Alkalisalze der aus Pseudosäuren entstehenden echten Säuren bei ihrer Rücktitration mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure »abnorme Neutralisationsphänomene« erkennen lassen, konnte im vorliegenden Falle auch gemacht werden.

Bei Anwendung von Lackmus als Indicator war es allerdings bei den besonders intensiv gelb gefärbten Salzlösungen schwierig, die stets bei Zusatz von Salzsäure auftretende saure Reaction, beziehungsweise die wieder nach Umlagerung der freien Säure in die »Pseudosäure« eingetretene neutrale Reaction durch Farbenumschlag deutlich zu constatiren, da die gelb gefärbte Lösung des Alkalisalzes mit dem blauen Lackmus ein grünliches Farbengemisch gab; doch konnte durch Vergleich mit einer mit Lackmus versetzten, gleich concentrirten Alkalisalzlösung der Farbenumschlag von grün zu roth, beziehungsweise das Verschwinden der sauren Reaction immerhin, wenn auch nicht scharf, festgestellt werden. Helianthin, welches die gelbe Salzlösung bloss etwas röthlich-gelb färbt, erwies sich als zweckmässigerer Indicator, denn die Rothfärbung bei Zusatz von Salzsäure, beziehungsweise das Wiederauftreten der ursprünglichen Gelbfärbung konnte, wenn genügend Helianthin zugesetzt war, sehr deutlich wahrgenommen werden. Die vollständige Umlagerung, der durch die äquivalente Menge Salzsäure in Freiheit gesetzten Säure, zum Lacton kann aber bei den intensiv gelb gefärbten Salzen auch ohne Indicator, bloss an dem allmäligen Verblassen und schliesslichen Verschwinden der ursprünglichen Gelbfärbung verfolgt werden.

Die Versuche wurden in analoger Weise ausgeführt wie die Titrationen der Lactone mit Alkali, indem der wässerigen oder alkoholischen Lösung des Alkalisalzes unter Eiskühlung

so lange $^1/_{10}$-Normalsalzsäure zugesetzt wurde, bis die saure Reaction der Lösung auch beim Erhitzen derselben nicht mehr verschwand. Die durch die Salzsäure in Freiheit gesetzte, dem Salze zu Grunde liegende echte Säure wurde durch den zugesetzten Indicator angezeigt. Diese saure Reaction hält längere Zeit an und geht erst allmälig in die ursprüngliche, wenn auch weniger intensive Gelbfärbung der Salzlösung über. Bei jedem neuerlichen Zusatze von $^1/_{10}$-Normalsalzsäure wird dieselbe Erscheinung beobachtet, wobei die Lösung stets lichter gelb aus dem Farbenumschlag hervorgeht und schliesslich, nachdem die zur Neutralisation des in Lösung befindlichen Kalisalzes entsprechende Menge Salzsäure zugesetzt ist, erscheint die ursprünglich gelbe Salzlösung nunmehr farblos. Wurde in wässeriger Lösung gearbeitet, so war der Farbenumschlag von saurer zu neutraler Reaction begleitet von einer mit wachsendem Zusatze von Säure immer stärker werdenden Trübung der Lösung; die allmälig durch intramoleculare Umlagerung der aus dem Kalisalze frei gewordenen echten Säure entstandene Pseudosäure, die in Wasser nur schwer löslich ist, scheidet sich aus. Dies konnte jedesmal durch die Bestimmung des Schmelzpunktes constatirt werden.

Wurde einer verdünnt-alkoholischen Lösung des Kalisalzes die äquivalente Menge Salzsäure auf einmal, ohne Indicator, zugesetzt, so blieb die Gelbfärbung der Lösung unter allmäliger Abschwächung, wie dies durch Vergleich mit einem Theile der ursprünglichen Salzlösung constatirt werden konnte, sehr lange erhalten, und wurde die Lösung oft erst nach tagelangem Stehen völlig farblos, ohne dass gleichzeitig eine feste Ausscheidung zu beobachten war, da die gebildete Pseudosäure durch den Alkohol in Lösung erhalten wurde. Die Umlagerung der wahren Säure zur Pseudosäure verläuft daher in der Kälte sehr langsam, hingegen wird sie durch Erwärmung rasch ihrem Ende zugeführt.

Zur Ausführung der eben beschriebenen Versuche war die Darstellung von Alkalisalzen der Säuren erforderlich. Dieselben wurden erhalten durch Kochen der absolut-alkoholischen Lösung der Ketone mit überschüssiger trockener Potasche unter Rückfluss, bis vorgelegtes Barytwasser sich nicht mehr

trübte; sodann wurde von ungelöst gebliebener Potasche abfiltrirt, und das alkoholische Filtrat zunächst am Wasserbade eingeengt und dann im Exsiccator eindunsten gelassen. Die Kalisalze bilden mehr oder weniger stark gelb gefärbte, mikro-, beziehungsweise makrokrystallinische Substanzen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Das Kalisalz des Mekonindimethylketons ist am intensivsten gefärbt, während auffallenderweise das des Phtalidmethylphenylketons schöne, lange, seidenglänzende, verfilzte Nadeln bildet, die nahezu farblos sind.

Das Kalisalz aus Mekonindimethylketon wurde in viel Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Helianthin versetzt. Schon wenige Tropfen zugesetzter $^1/_{10}$-Normalsalzsäure bewirkten Röthung. Dieselbe blieb selbst bei langem Stehen erhalten und verschwand erst ganz allmälig. Mit der fortschreitenden Neutralisation Hand in Hand erfolgte Ausscheidung eines farblosen krystallinischen Niederschlages der »Pseudosäure».

Dasselbe Salz wurde in Alkohol gelöst und die zur vollständigen Neutralisation nothwendige Säuremenge auf einmal zugegeben. Die Lösung blieb, ohne dass eine Ausscheidung erfolgte, sehr lange Zeit gelb und wurde erst nach mehrtägigem Stehen farblos.

Das Kalisalz aus Phtalidmethylphenylketon wurde in Alkohol gelöst, und einige Tropfen einer empfindlichen Lackmuslösung zugegeben. Die ersten Tropfen der $^1/_{10}$-Normalsäure bewirkten Röthung, die aber rasch wieder verschwand. Bei weitergehender Zugabe von Salzsäure dauerte die saure Reaction immer länger an. Circa die Hälfte der theoretisch nothwendigen Menge an Salzsäure bewirkte eine Röthung, die drei Stunden anhielt, und bei $6 \cdot 3\ cm^3$ Salzsäure (theoretische Menge $7 \cdot 1\ cm^3$) betrug die Verzögerung schon neun Stunden. Bei diesem Versuche war der Farbenumschlag auch mit Lackmus deutlich wahrnehmbar, da, wie schon erwähnt, dieses Salz nahezu farblos ist. Der Farbenumschlag von roth zu blau erfolgte sofort, ohne wieder zurückzugehen, wenn die Lösung erwärmt wurde. Mit der Umlagerung der in Freiheit gesetzten Säure geht Hand in Hand eine sich allmälig vermehrende

krystallinische Ausscheidung, die schon an den charakteristischen Nadeln und an dem Schmelzpunkte 140—141° als Phtalidmethylphenylketon erkannt wurde. Die alkoholische Lösung der ausgeschiedenen Krystalle reagirte neutral.

In gleicher Weise ging eine in Wasserlösung dieses Kalisalzes vorgenommene Titration vor sich. Auch hier wurden die hierbei ausgeschiedenen Krystalle mit Phtalidmethylphenylketon identificirt.

Ein analoges Verhalten bei der Rücktitration mit Säure wurde bei den Kalisalzen aus Phtaliddimethylketon und aus Mekoninmethylphenylketon beobachtet. Auch hier bleibt die ursprüngliche gelbe Farbe der Lösung, beziehungsweise die saure Reaction, wenn mit Indicator gearbeitet wurde, tagelang erhalten; bei Anwendung wässeriger oder stark wässerig-weingeistiger Lösungen scheiden sich allmälig die »Pseudosäuren« aus.

Die relativ grosse Beständigkeit der gelben Säuren in Lösung legte es nahe, den Versuch zu machen, die Säuren zu isoliren. Beim Ausschütteln der mit Salzsäure versetzten, sehr verdünnt alkoholischen Lösung der Kalisalze mit Äther, gibt die wässerige Lösung die gelbfärbende Substanz an den Äther ab. Diese ätherischen Lösungen reagiren gegen Lackmus und Helianthin, auch nachdem sie zur Beseitigung der Salzsäure wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt worden waren, deutlich sauer, und hinterliessen nach dem Verdunsten des Äthers ein gelbes Harz. Diese weichen Massen gehen beim Umkrystallisiren in die entsprechenden Pseudosäuren über. Leider sind aber sämmtliche in Betracht kommenden Verbindungen nicht von solcher Beschaffenheit, dass dieselben zur Analyse geeignet wären.

Es muss hier daran erinnert werden, dass bei der Darstellung der Condensationsproducte,[1] diese zunächst als Harze gewonnen werden. Beim Ansäuern des alkalischen Reactionsgemisches mit Salzsäure trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines gelben bis braunen Öles, das nach längerem Stehen unter Wasser, allmälig zu einer zähen festen Masse

[1] Monatshefte für Chemie, 12, 444, 445 und ebenda 19, 427.

erstarrt. Dieses Harz ist nichts anderes, als die ungesättigte Säure, die sich erst allmälig oder rascher bei der weiteren Behandlung in die isomere Pseudosäure umlagert, so dass die ursprünglich vertretene Ansicht, dass die Aldehydosäuren mit den Ketonen in ihrer tautomeren Form reagiren, nichtzutreffend erscheint, vielmehr die primäre Reaction in ganz analoger Weise stattfindet, wie zwischen Benzaldehyd und Ketonen. Die Bildung der Lactone ist die Folge der nachfolgenden Umlagerung. Es wären demnach die wahren Säuren als die labilen, die Pseudosäuren als die stabilen Formen dieser tautomeren Verbindungen anzusehen.

Aus dem bisher Mitgetheilten geht schon mit genügender Sicherheit hervor, dass den aus Aldehydosäuren und Ketonen gewonnenen krystallisirten Substanzen, die ihnen ursprünglich zugeschriebene Lactonform zwar zukommt, dass aber diese Substanzen ihre Entstehung erst einer intramolecularen Umwandlung verdanken, während die primären Condensationsproducte jedenfalls wahre Säuren sind.

Es könnte also die Frage entstehen, ob diese primären Condensationsproducte thatsächlich ungesättigte Säuren sind, welche Ansicht bisher im Vorstehenden zum Ausdrucke gebracht wurde, oder ob diese Säuren Oxysäuren sind. Im ersten Falle würde ihre Entstehung aus Aldehydosäuren und Ketonen unter Wasseraustritt erfolgen, im zweiten Falle nach Art der Aldolcondensation ohne Wasseraustritt. Die Thatsache, dass sämmtliche Kalisalze in wässeriger Lösung eine mit Soda versetzte, verdünnte Kaliumpermanganatlösung in der Kälte sofort entfärben, und die gelbe Farbe dieser Salze spricht für die erste Annahme, doch bietet dieselbe keine genügende Sicherheit, weshalb es zweckmässig erschien, für dieselbe weitere Unterstützung zu finden.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst aus den Kalisalzen

die Methylester der gelben Säuren

dargestellt. Es geschah dies durch vierstündiges Erhitzen der Kalisalze mit Methylalkohol und Jodmethyl auf 110° im Rohre.[1]

[1] Beiläufig sei erwähnt, dass die Esterificirung auch nach der von E. Fischer und Speier angegebenen Methode durch fünfstündiges Erhitzen

Die Ester sind zum Theil Öle, zum Theil krystallisirte Körper, die, wie die Kalisalze, ebenfalls gelb gefärbt sind.

Der Methylester des Phtaliddimethylketons bildet ein gelb gefärbtes Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

0·1245 *g* Substanz ergaben bei der Methoxylbestimmung 0·1403 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3$	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$
CH_3O	14·86	15·19	14·09

Der Methylester des Mekonindimethylketons wurde in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 72—73° erhalten.

0·1271 *g* Substanz ergaben bei der Methoxylbestimmung 0·3349 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_5$	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_6$
CH_3O	34·90	35·23	32·98

Der Methylester des Phtalidmethylphenylketons ist ein schwach gelb gefärbtes Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

0·1892 *g* Substanz ergaben bei der Methoxylbestimmung 0·16145 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_3$	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4$
CH_3O	11·30	11·43	10·91

Der Methylester des Mekoninmethylphenylketons krystallisirt in schön zeisiggelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkte 97—98°.

---

einer dreiprocentigen methylalkoholischen Lösung beim Phtalid- und Mekonindimethylketon versucht wurde, und dabei die unveränderten Lactone zurückerhalten wurden.

0·1985 *g* Substanz ergaben bei der Methoxylbestimmung 0·4188 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_5$	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_6$
CH_3O	27·95	28·52	27·03

Die gefundenen Methoxylzahlen sprechen bei allen Estern unbedingt dafür, dass Ester der ungesättigten Säure vorliegen. Wenn auch die berechneten Methoxylzahlen bei einzelnen Substanzen zwischen den beiden in Betracht kommenden Formeln keine grosse Differenz ergeben, so spricht doch der Umstand, dass bei allen vier Estern die gefundenen Zahlen gut für die ungesättigte Säure stimmen, während der Fehler stark positiv wäre, falls Oxysäureester vorliegen würden, für die ungesättigte Natur, denn die Methoxylbestimmungen geben bekanntlich in der Regel zu kleine Werthe. Das Vorhandensein der doppelten Bindung durch Darstellung von Bromadditionsproducten aus den Estern konnte trotzdem nicht erwiesen werden. Bei der Einwirkung von Brom in Chloroform auf die Chloroformlösung der Ester findet sofort Bromwasserstoffentwicklung statt. Die Producte der Reactionen sind schmierig. Es wurde deshalb versucht, die doppelte Bindung durch Anwendung der Hübl'schen Lösung nachzuweisen, indem die Ester in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur mit dieser Lösung in üblicher Weise behandelt wurden. Es konnte zwar Jodaddition constatirt werden, doch war die Menge des addirten Jods stets geringer als die Theorie verlangt, wie sich dies aus nachstehenden Daten ergibt.

0·0982 *g* Ester aus Phtaliddimethylketon addirten 0·02057 *g* J, d. i. 15% J der theoretischen Menge.

0·1121 *g* Ester aus Mekonindimethylketon addirten 0·06285 *g* J, d. i. 58% J der theoret. Menge.

0·1070 *g* Ester aus Phtalidmethylphenylketon addirten 0·011428 *g* J, d. i. 11·2% J der theoret. Menge.

0·120 *g* Ester aus Mekoninmethylphenylketon addirten 0·02857 *g* J, d. i. 30·6% J der theoret. Menge.

Dieses Ergebniss spricht, obwohl die Addition nicht quantitativ verläuft, doch für die Anwesenheit einer doppelten Bindung. Auch andere, unzweifelhaft ungesättigte Substanzen zeigen, wie ich mich an der Zimmtsäure überzeugt habe, ein ganz ähnliches Verhalten, indem diese bei gleicher Behandlung mit Hübl'scher Jodlösung nur circa 33 % der berechneten Menge Jod bindet, und es ist eine längst bekannte Thatsache, dass viele ungesättigte Verbindungen kein Brom addiren, z. B. Teraconsäure, β-Hydropiperinsäure, *o*- und *p*-Cumarsäure, Mesaconsäure, Aconsäure, Terebintensäure.

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, dass auch die gelben ungesättigten Säuren nicht glatt Brom addiren, indem auch hier Bromwasserstoffentwicklung, bei Einwirkung von Brom in Chloroform auf die gelbe Chloroformlösung derselben, erkennbar ist, wurde auch bei diesen Säuren die Wirkungsweise der Hübl'schen Jodlösung geprüft. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Eine kalte Lösung der gelben Alkalisalze in Wasser wurde mit Chloroform unterschichtet, dann die zur Zerlegung des Salzes berechnete Menge $^1/_{10}$-Normalsäure zugesetzt und rasch geschüttelt. Die Gelbfärbung der Chloroformlösung zeigte, dass gelbe Säure in Lösung gegangen war, während die wässerige Lösung beinahe ganz farblos wurde. Stets schied sich aber aus der wässerigen Lösung mehr oder weniger von der umgelagerten Substanz aus, so dass diese Versuche selbstverständlich nur als qualitative Geltung haben können.

Die Chloroformlösung der dem Mekoninmethylphenylketon und dem Phtalidmethylphenylketon isomeren Säuren nahmen kein Jod auf; die Chloroformlösung der dem Mekonindimethylketon isomeren gelben Säure hingegen addirte 56 % der berechneten Jodmenge, welche Zahl aber jedenfalls noch zu klein ist, da ja auch hier eine, wenn auch geringe Ausscheidung des Lactons beobachtet worden ist.

Es scheint also, dass die ungesättigten Säuren sich mehr oder weniger rasch unter den gegebenen Versuchsbedingungen umlagern.

Das beschriebene Verhalten der in Rede stehenden Substanzen, in seiner Gesammtheit, lässt wohl keinen Zweifel übrig, dass die bereits oben geäusserte Ansicht, ihre Constitution betreffend, die richtige ist, dass sich bei der Condensation der *o*-Aldehydosäuren mit Ketonen unter dem Einflusse von Alkalien, zunächst die Salze von ungesättigten Säuren bilden, welche, sobald sie in Freiheit gesetzt werden, in die Lactone mehr oder weniger schnell, je nach ihrer Natur und den Versuchsbedingungen, übergehen.

Diese Lactone unterscheiden sich jedoch wesentlich von den gewöhnlichen Lactonen, indem sie sich so verhalten, wie es für jene Substanzen charakteristisch ist, welche Hantzsch als »Pseudosäuren« bezeichnet. Obwohl nicht verkannt werden darf, dass auch in diesem Falle die Verfolgung der Erscheinungen durch physikalisch-chemische Methoden einen grösseren Grad von Sicherheit bieten würde, so erscheinen die Ergebnisse der chemischen Controle immerhin ausreichend, um Zweifel über die Berechtigung der obigen Auffassung auszuschliessen.

An der Hand der nun gewonnenen Erkenntniss über die Natur der »Condensationsproducte« kann nun auch auf die Discussion der von Hamburger dargestellten Derivate des Phtaliddimethylketons und des Phtalidmethylphenylketons eingegangen werden.

Oxime.

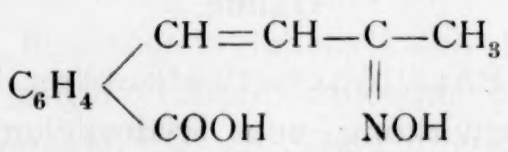
Oxime des Phtaliddimethylketons. Hamburger gelangte durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtaliddimethylketon zu einer schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Verbindung vom Schmelzpunkte 127—128°, deren wässerige Lösung nach längerem Kochen, beim Erkalten, schöne weisse Krystalle vom Schmelzpunkte 59—61° ausscheidet. Die beiden Körper erwiesen sich auf Grund der Analysenresultate als isomer, und geht der höher schmelzende auch, bei längerem Erhitzen auf 100°, glatt in den nieder schmelzenden über. Indem auf die Auseinandersetzungen in der Abhandlung

Hamburger's verwiesen wird, soll nur bemerkt werden, dass aus denselben mit einiger Wahrscheinlichkeit zu folgern war, dass es sich hier um stereoisomere Oxime handle.

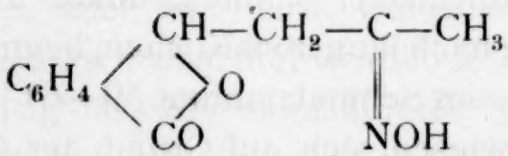
Dass die beiden Oxime nicht in diesem gegenseitigen Verhältnisse stehen, kann nun erwiesen werden. In der Vermuthung, dass die Substanzen zu einander in der gleichen Beziehung stehen könnten wie die beiden Formen der Muttersubstanz, also als »Säure« und »Pseudosäure« zu betrachten wären, wurden dieselben mit $^1/_{10}$-Normallauge titrirt, und da hat sich nun Folgendes ergeben: Das bei der Oximirung in alkalischer Lösung entstehende, bei 127° schmelzende Oxim lässt sich ohne jede Neutralisationsverzögerung bis zu Ende titriren; es verhält sich wie eine wahre Säure; wenn hinzugefügt wird, dass dieses Oxim sich in Natriumbicarbonat viel leichter löst als in Wasser und in wässeriger und alkoholischer Lösung gegen Lackmus stark sauer reagirt, so kann wohl behauptet werden, dass es eine Carboxylgruppe enthalten muss.

Die umgelagerte, bei 59° schmelzende Substanz hingegen zeigt besonders deutlich »zeitliches Neutralisationsphänomen«; erst nach mehrtägigem Stehen seiner mit Phenolphtaleïn versetzten, verdünnt-alkoholischen Lösung mit nahezu äquivalenter Menge $^1/_{10}$-Normallauge, bei gewöhnlicher Temperatur, erfolgt die Entfärbung; es ist unlöslich in Natriumbicarbonat und reagirt in Lösung nicht sauer. Diese Substanz enthält demnach kein Carboxyl, sie ist ein Lacton.

Die Formulirung

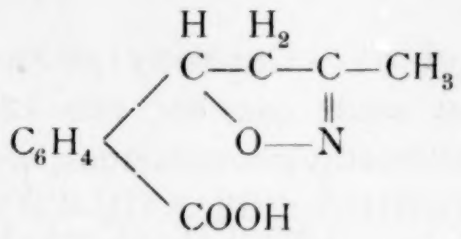


und



ergibt sich hienach von selbst als der Ausdruck für die Structur der beiden Isomeren.

Für die Säure könnte allenfalls noch die Formel



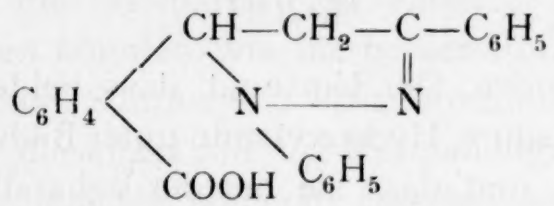
in Betracht kommen. Der Umstand, dass beide Isomere beim Kochen mit Salzsäure, Hydroxylamin unter Bildung der Pseudosäure abspalten, und dass sie bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid dasselbe Acetat liefern, würde dem nicht unbedingt entgegen stehen. Die Ansicht, dass unter dem Einflusse saurer Reagentien bei Kochhitze, unter welchen Umständen eine grosse Tendenz zur Bildung des Lactonringes besteht, der Isoxazolinring geöffnet werde, um die Möglichkeit der Lactonisirung herzustellen, lässt sich nicht ohne Weiteres ablehnen, obwohl, wie nachstehend ausgeführt wird, das aus Hydroxylamin und Phtalidmethylphenylketon dargestellte Derivat, welches ebenfalls eine Carboxylgruppe enthält, sich unter gleichen Umständen ganz anders verhält.

Phtalidmethylphenylketoxim. Die mit diesem Oxim ausgeführte Titration verlief ohne jede Verzögerung, ebenso wie dies auch bei dem Keton selbst der Fall ist. Die saure Reaction desselben[1] in alkoholischer Lösung gegenüber Lackmus beweist auch bei dieser Substanz die Säurenatur. Hier ist man wohl genöthigt, einen Isoxazolinring anzunehmen, weil sich die Substanz sowohl gegen die Beckmann'sche Mischung, als

[1] Hierbei muss noch erwähnt werden, dass sich dieses Oxim, sowie das nachfolgend besprochene Phtalidmethylphenylketonhydrazon, in einer mit Kohlensäure gesättigten Natriumbicarbonatlösung nur dann lösen, wenn nach dem Schütteln durch Phenolphtaleïn Natriumcarbonat nachgewiesen werden kann, dass sie aber unlöslich sind oder doch nur spurenweise in Lösung gehen, sobald das Natriumbicarbonat vollständig frei von Carbonat ist. Dies scheint mir die durch andere Thatsachen begründete Säurenatur dieser Substanzen nicht auszuschliessen, denn es gibt einerseits Säuren, die sich beim Schütteln mit Natriumcarbonat- oder Bicarbonatlösungen nicht lösen, z. B. Stearinsäure andererseits aber auch Lactone, z. B. Phtalid, die von diesen Lösungen beträchtlich aufgenommen werden, so dass sich aus dem Verhalten gegen dieselben nicht unmittelbar ein sicherer Schluss auf die Constitution ziehen lässt.

gegen concentrirte Salzsäure selbst bei fünfstündigem Kochen beständig zeigte.

1, 3-Diphenyl-5-*o*-Carboxylphenylpyrazolin. In gleicher Weise hat auch das bei 180—200° schmelzende Hydrazon des Phtalidmethylphenylketons, welchem die Formel



zugeschrieben wurde, ein dieser Constitution entsprechendes Verhalten gezeigt. Es lässt sich bei Eiskühlung mit $^1/_{10}$-Normallauge gleichwie eine Säure ohne Verzögerung titriren, reagirt gegen Lackmus sauer und ist in Bicarbonat löslich.

Über die Einwirkung von Ammoniak auf die Lactone

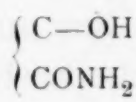
von

Dr. **Hans Meyer.**

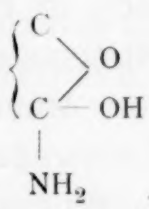
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(**Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1899.**)

Die classischen Arbeiten von Fittig[1] haben erwiesen, dass bei der Einwirkung wässerigen oder alkoholischen Ammoniaks auf die Lactone Additionsproducte entstehen, denen nach diesem Forscher die Constitution von Oxysäureamiden:



zukommt, während Anschütz[2] denselben aldehydammoniakähnliche Configuration:



zuschreibt.

Die Entscheidung im Sinne der Fittig'schen Auffassung hat bekanntlich erst vor Kurzem Gustav Kramer[3] zu erbringen vermocht.

Wir müssen also annehmen, dass die Einwirkung wässerigen, beziehungsweise alkoholischen Ammoniaks auf die Lactone, das heisst auf die inneren Säureester analog der

---

[1] Ann., 256, 147 etc.

[2] Ann., 259, 143.

[3] Ber., 31, 2813.

Reaction mit den äusseren, den Alkylestern verläuft, indem der Lactonring aufgespalten und der Brückensauerstoff an der Carboxylgruppe durch die primäre Amingruppe substituirt wird, während anderseits ein alkoholisches, beziehungsweise phenolisches Hydroxyl sich bildet.

Die von Fittig untersuchten Lactone zeigten alle die Eigenthümlichkeit, bei höherer Temperatur ihr Ammoniak quantitativ wieder abzuspalten, unter Regeneration des Lactons, und ebenso verhalten sich zahlreiche, in der aromatischen Reihe seither aufgefundene Lactone.

Andere derartige Ringsysteme können überhaupt nicht oder nur unter ganz besonderen Bedingungen mit NH_3 zur Reaction gebracht werden, und schliesslich gibt es Substanzen dieser Kategorie, welche direct oder durch Wasserabspaltung aus wenig beständigen Oxysäureamiden Lactame (Imide) liefern.

Wie allenthalben in der organischen Chemie, zeigt es sich auch bei der Ammoniakreaction der Lactone, dass innerhalb einer und derselben Gruppe von Substanzen die Bildung einer bestimmten, typischen Reaction einmal stattfindet, dann wieder, bei einem nahen Derivate des untersuchten Körpers, ohne äusserlich erkennbare Ursache ausbleibt.

Die anscheinende Regellosigkeit im Verhalten der einzelnen Lactone macht indessen einer strengen Gesetzmässigkeit Platz, wenn man die verschiedenen in Betracht kommenden vier-, fünf- und sechsgliedrigen Ringsysteme kritisch durchmustert.

Bei der Einwirkung von Ammoniak in wässeriger oder alkoholischer Lösung findet entweder

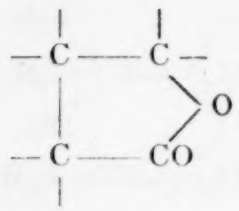
1. überhaupt keine Einwirkung auf das Lacton statt,

2. oder es entsteht ein Oxysäureamid, welches leicht das Lacton regenerirt, oder

3. das primär entstandene Oxysäureamid geht mehr oder weniger leicht durch blosses Umkrystallisiren, Erwärmen oder Digeriren mit Alkalien oder Säuren unter Wasserabspaltung in ein Imid (Lactam) über.

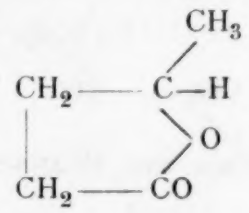
Im Folgenden sind nun vorerst die wichtigsten Lactone, nach Ringsystemen geordnet, aufgeführt und den Literaturangaben gemäss ihr Verhalten gegen Ammoniak skizzirt.

Erstes Schema:



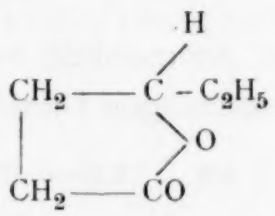
In diese Gruppe gehören die von Fittig, Neugebauer und Hjelt untersuchten Fettsäurelactone:

1. γ-Valerolacton[1]



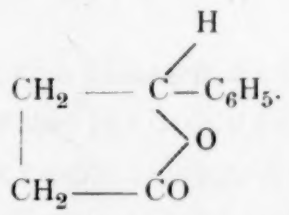
liefert mit wässerigem und alkoholischem NH_3 leicht γ-Oxyvalerianamid, das beim Erhitzen auf 180° wieder quantitativ das Lacton regenerirt.

2. γ-Caprolacton[2]



verhält sich ganz analog, ebenso das

3. Phenyl-γ-Oxybuttersäurelacton[3]



Anders verhalten sich die ebenfalls diesem Schema einzureihenden, von Kühling[4] dargestellten Nitril- und Carbon-

---

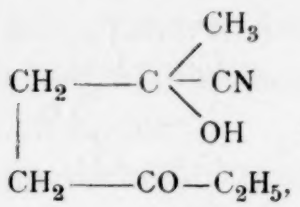
[1] Fittig und Prasch, Ann., 256, 149; Ber. 17, 202. — Neugebauer, Ann., 227, 97.

[2] Fittig und Dubois, Ann., 256, 152. — Vergl. Hjelt, Ber. 15. 617.

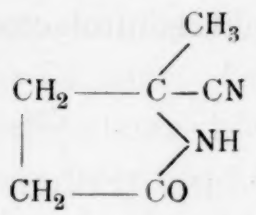
[3] Fittig und Morris, Ann., 256, 155.

[4] Ber. 22, 2346; Ber., 23, 708.

säurederivate der Lävulinsäure, z. B. das Oxynitril der Äthyllävulinsäure:

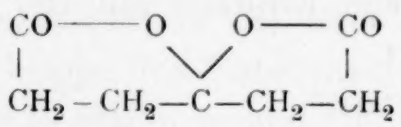


welches leicht in das beständige Methylpyrrolidonsäurenitril:

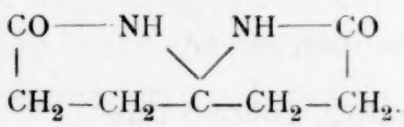


übergeht, wenn Ammoniak bei Wasserbadtemperatur auf den Ester einwirkt.

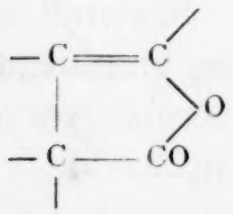
5. Auch Hydrochelidonsäureanhydrid[1]



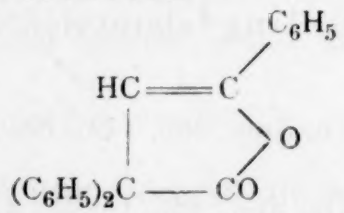
liefert mit alkoholischem Ammoniak beim Eindampfen unter Wasserabspaltung ein beständiges Diimid:



Zweites Schema:



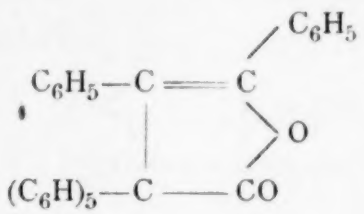
6. Triphenylcrotolacton[2]



[1] Volhard, Ann., 267, 59.

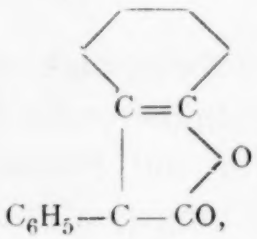
[2] Japp und Klingemann, Ber., 22, 2880. — J. ch. soc., 1890, I, 662.

und 7. Tetraphenylcrotolacton[1]



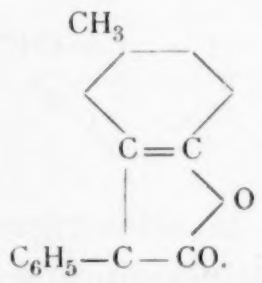
gehen unter dem Einflusse von alkoholischem Ammoniak in 3-Diphenyl-5-Phenylpyrrolon, beziehungsweise Tetraphenylpyrrolon über.

8. Oxydiphenylessigsäurelacton[2] hingegen



sowie 9. Oxydiphenylbromessigsäurelacton,[3] weiters

10. Phenylparakresylessigsäurelacton[4]



11. Phenylparakresylbromessigsäurelacton,[4]

12. Phenylparakresyläthoxyessigsäurelacton[4] und

13. Phenylmetakresylessigsäurelacton[5] liefern mit wässerigem NH_3 unbeständige Oxysäureamide, die durch Erhitzen und Einwirkung von Säure das addirte Ammoniak wieder quantitativ abspalten.

---

[1] Klingemann, Ber. 24, 515.

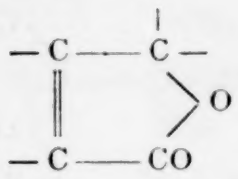
[2] Kramer, Ber. 31, 2814.

[3] L. c. S. 2815.

[4] S. 2817.

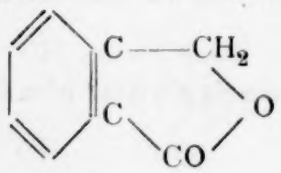
[5] S. 2820.

Drittes Schema:



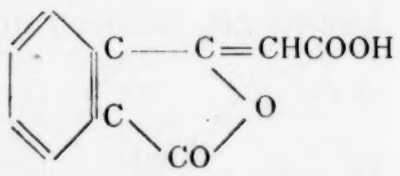
Hierher gehört das Phtalid und seine Derivate, die Phtaleïne.

14. Das Phtalid[1]



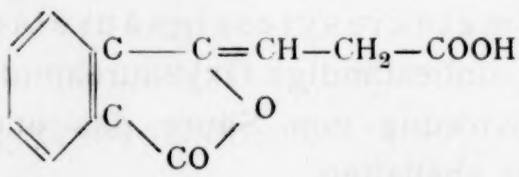
liefert mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte ein in grossen glänzenden Blättern krystallisirendes Oxysäureamid, das durch Erhitzen oder Schütteln mit Salzsäure oder Alkali sofort Phtalid regenerirt. Wird hingegen Phtalid mit Chlorzinkammoniak oder im NH_3-Strome auf den Siedepunkt (290°) erhitzt, so entsteht nach Graebe[2] Phtalimidin.

15. Phtalylessigsäure[3]



gibt nach dem Lösen in wässerigem Ammoniak nach dem Ansäuern Phtalimidylessigsäure, und analog bildet sich durch Erwärmen mit verdünntem NH_3 aus

16. Phtalylpropionsäure



nach Roser[4] die Phtalimidylpropionsäure.

---

[1] Vergl. auch Bredt, Ann., 286, 352, Anmerkung.

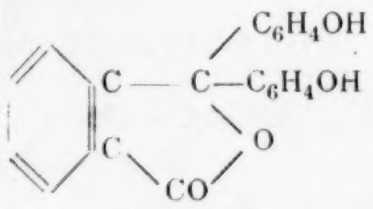
[2] Ber., 17, 2598.

[3] Gabriel und Michael, Ber., 10, 1556. — Roser, Ber., 17, 2623.

[4] Ber., 18, 3120.

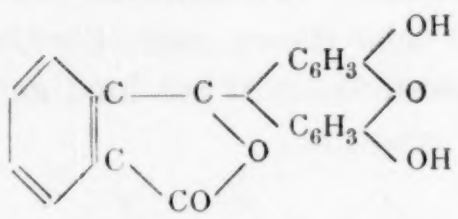
Von den Phtaleïnen ist das Phenolphtaleïn selbst[1] und das Hydrochinonphtaleïn[2] mit Ammoniak condensirt worden.

17. Phenolphtaleïn



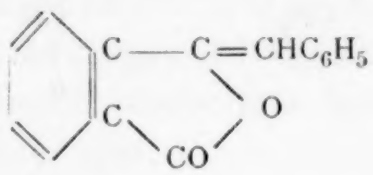
geht, wie ich gezeigt habe, schon beim Stehen mit wässerigem NH_3 bei Zimmertemperatur in Imidophenolphtaleïn über.

18. Hydrochinonphtaleïn

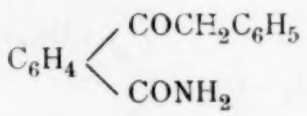


geht durch kurzes Aufkochen mit concentrirtem wässerigen NH_3 in das entsprechende Lactam über.

19. Benzylidenphtalid[3]



wird durch alkoholisches Ammoniak bei 100° in Desoxybenzoinsäureamid



verwandelt, das schon beim Umkrystallisiren aus Eisessig unter vorhergehender Enolisirung und Wasserabspaltung in Benzolphtalimidin übergeht.

---

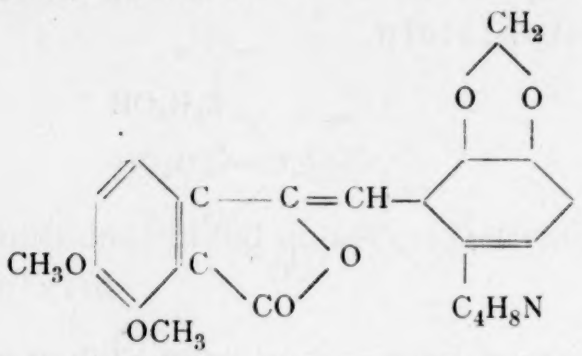
[1] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 20, 358. — Vergl. Errera und Gasparini, Gaz. chim. it., 24, I, 75.

[2] R. Meyer, Ber., 28, 2961.

[3] Gabriel, Ber., 18, 1257, 2434.

Ganz analog verhält sich das von Freund[1] studirte

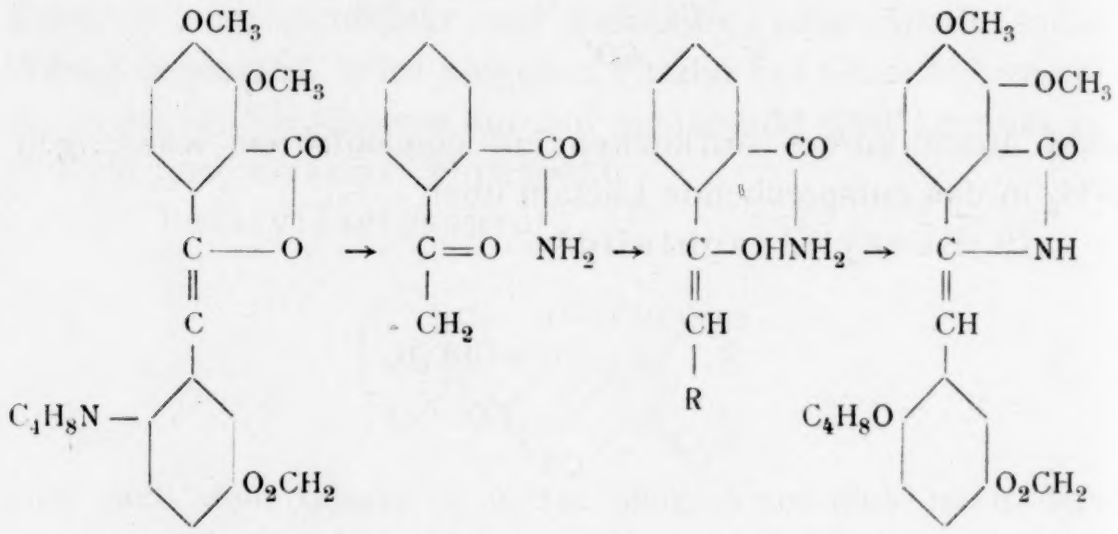
20. Methylhydrastin



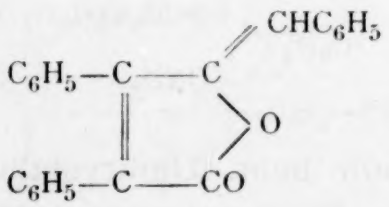
und das homologe

21. Äthylhydrastin und 22. Allylhydrastin.[2]

Aus dem intermediär entstandenen Amid wird beim Behandeln mit Säuren oder Basen nach der Umlagerung (Enolisirung) unter Wasserstoffaustritt das Imid gebildet:



23. Benzaldiphenylmaleïd[3]



bildet beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf dem Wasserbade nach G. Cohn das Amid $C_{23}H_{19}NO_2$, das schon beim

---

[1] Ber., 23, 2908.

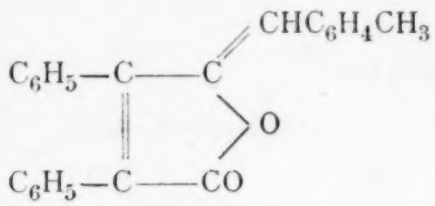
[2] Ber., 23, 2915.

[3] Ber., 24, 3059.

Eintragen in heissem Eisessig in Benzaldiphenylmaleïnidin übergeht.

Das entsprechende Metaxylalimidin bildet sich nach Gysac[1] direct, wenn man

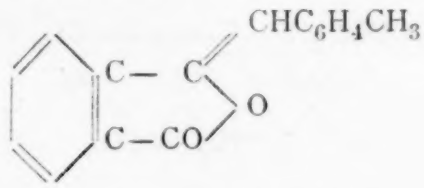
24. Metaxylaldiphenylmaleïd:



vier Stunden mit alkoholischem zehnprocentigen NH_3 bei Wasserbadtemperatur digerirt.

Das analog constituirte:

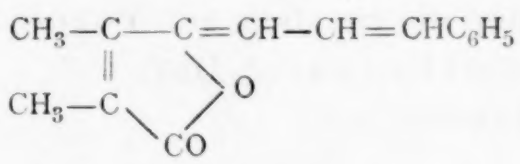
25. Metaxylalphtalid[2]



wird schon bei dreistündiger Digestion quantitativ in Metaxylalphtalimidin umgewandelt.

26. Orthoxylalphtalid[3] gibt nach Fritz Bethmann mit Ammoniak bei 100° das Oxyamid $NH_2COC_6H_4COCH_2C_6H_4CH_3$, das sich beim Lösen in siedendem Eisessig in Orthoxylalphtalimidin und Wasser spaltet.

27. Cinnamylidendimethylcrotonlacton



hat vor Kurzem Thiele[4] erhalten. Es geht beim Erwärmen mit methylalkoholischem Ammoniak in ein Oxysäureamid über, das von Säuren schon in der Kälte und ebenso beim Erhitzen auf 130° in das Imid $C_{15}H_{15}NO$ übergeführt wird.

---

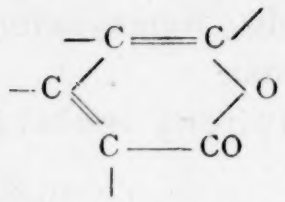
[1] Ber., 26, 2482.

[2] Gabriel, Ber., 23, 3161.

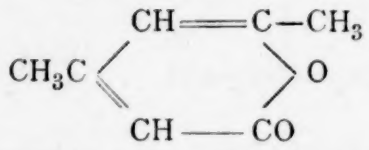
[3] Ber., 32, 1104.

[4] Ann., 306, 245.

Viertes Schema:

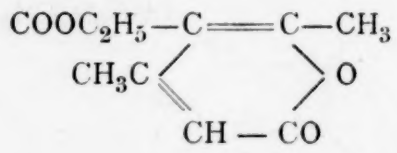


28. Mesitenlacton[1]



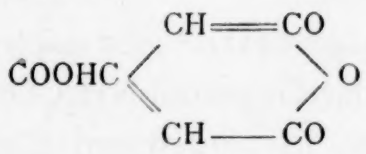
geht schon mit wässerigem Ammoniak in der Kälte langsam in Pseudolutidoshyril über, ebenso wie

29. Isodehydracetsäureäther



leicht in Carboxäthylpseudolutidostyril übergeht.[2]

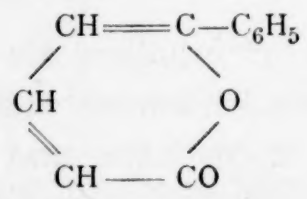
30. Cumalinsäure[3]



und deren Äther verwandeln sich schon beim Lösen in kaltem wässerigen NH_3 in Oxynicotinsäure, wo möglich noch leichter zeigt diese Reaction die ebenfalls von Pechmann studirte

31. Bromcumalinsäure.[4] Das

32. Phenylcumalin[5]



---

[1] Anschütz, Bendix und Kerp, Ann., 259, 168.

[2] L. c. 173.

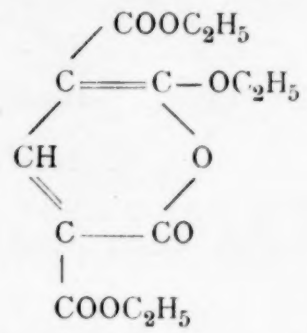
[3] Ber., 17, 2390. — Ann., 264, 276.

[4] Ber., 17, 2398.

[5] Ber., 29, 1677.

hat J. A. Leben durch Kochen mit essigsaurem Ammon in Eisessiglösung in α-Phenyl-α-Pyridon verwandelt.

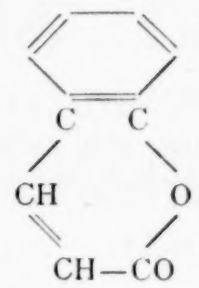
33. Äthoxylpyrondicarbonsäureester[1]



geht äusserst leicht beim Lösen in verdünntem Ammoniak in der Kälte in das entsprechende Pyridinderivat über.

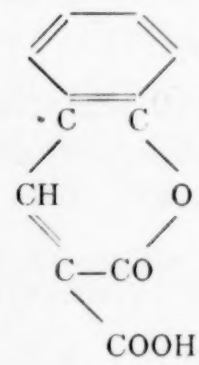
Im Gegensatze zu den eben besprochenen Lactonen reagiren die Cumarine im Allgemeinen nicht mit Ammoniak.

34. Cumarin[2]

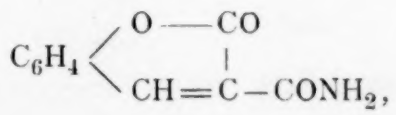


ist nach Gnehm selbst gegen Chlorzinkammoniak resistent.

35. Orthocumarincarbonsäureanhydrid[3]



bildet das Amid



ohne dass der Lactonring reagiren würde.

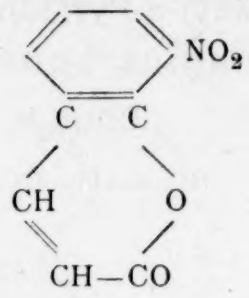
---

[1] Guthzeit und Dressel, Ber., 22, 1413. — Ann., 262. 99.

[2] Ber., 14, 262.

[3] Bechert, J. pr. [2], 50, 27.

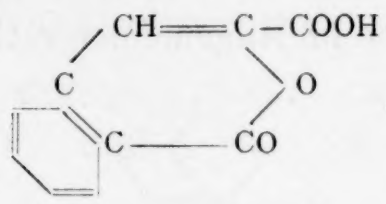
36. Orthonitrocumarin[1]



hingegen lässt sich, wenn auch nicht glatt, in Orthonitrocarbostyril überführen.

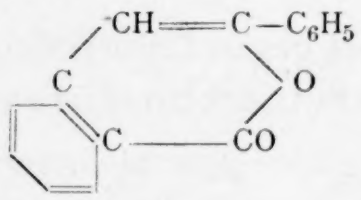
Die den Cumarinen ähnlich constituirten Isocumarine reagiren nun wieder sehr leicht mit Ammoniak.

37. Isocumarinsäure[2]



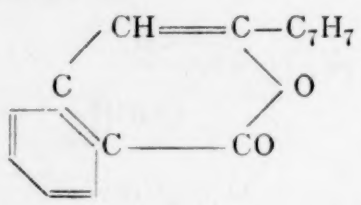
z. B. geht schon in Berührung mit kaltem wässerigen Ammoniak quantitativ in Isocarbostyril über.

38. Isobenzalphtalid[3]



gibt mit alkoholischem und wässerigem NH_3 bei Wasserbadtemperatur 3-Phenylisocarbostyril; analog erhält man aus

39. Isoxylalphtalid[4]

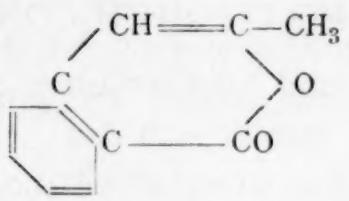


Tolylisocarbostyril, und aus

---

[1] W. v. Miller und Kinkelin, Ber., 22, 1705.
[2] Bamberger und Kitschelt, Ber., 25, 1142.
[3] Gabriel, Ber., 18, 2447, 3471.
[4] Heilmann, B. 23, 3167.

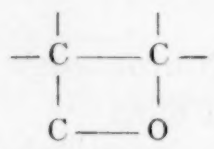
40. 3-Methylisocumarin[1]



entsteht 3-Methylisocarbostyril.

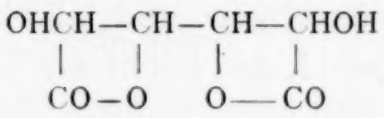
41. Orthotolylisocumarin[2] gibt mit alkoholischem NH_3 bei 100° Orthotolyl-3-Isocarbostyril.

Fünftes Schema:



Die hierhergehörigen β-Lactone sind nicht in grosser Anzahl bekannt.

42. *d*-Mannozuckersäuredilacton[3]

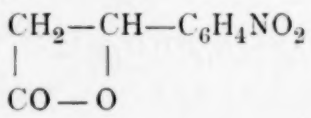


liefert mit kaltem wässerigen Ammoniak ein Diamid, das sich schon beim Erhitzen auf 189° und beim Erwärmen mit Alkalien unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

43. *l*-Mannozuckersäuredilacton[4] bildet ein entsprechendes Oxydiamid, das unter völliger Zersetzung bei 183° schmilzt und von Kalilauge rasch verseift wird.

44. Ebenso verhält sich das *i*-Manozuckersäuredilacton.[5]

45. Orthonitrophenylmilchsäure-β-Lacton[6]



---

[1] Gabriel, Ber., 25, 3566.

[2] Bethmann, Ber., 32, 1110.

[3] E. Fischer, Ber., 24, 543.

[4] Kiliani, Ber., 20, 2711. — E. Fischer a. a. O. 545.

[5] E. Fischer und Smith, Ber., 24, 545.

[6] Basler, Ber., 17, 1495. — Einhorn, Ber., 17, 2013.

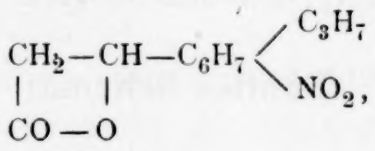
liefert mit Ammoniak in der Kälte das Amid

$$C_6H_4NO_2CHOHCH_2CONH_2,$$

das leicht von Säuren und Alkalien unter Ammoniakabspaltung zerstört wird. Ebenso verhält sich das

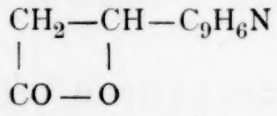
46. Paranitrophenylmilchsäure-β-Lacton,[1] sowie das

47. β-Lacton der Paraisopropylorthonitrophenylmilchsäure[2]



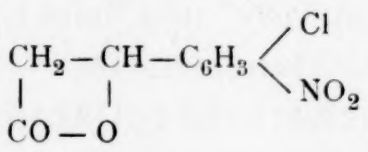
das schon von kalter Natronlauge unter Grünfärbung und NH_3-Entwicklung zersetzt wird.

48. Lacton der *py*-1-Chinolyl-β-Oxypropionsäure[3]



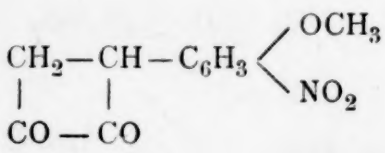
bildet mit kaltem wässerigen und alkoholischen Ammoniak *py*-1-Chinolyl-β Lactamid, das leicht zur Chinolyl-β-Milchsäure verseift wird.

49. Metachlororthonitrophenylmilchsäurelacton[4]



bildet mit wässerigem Ammoniak in der Kälte ein Oxyamid, das sich, auf 150° erhitzt, zersetzt. Dieselben Forscher haben *o*-Nitrometamethoxyphenyl-β-Lactamid aus dem

50. β-Lacton der *o*-Nitro-*m*-Methoxyphenyl-β-Milchsäure[5]



---

[1] Basler a. a. O.

[2] Einhorn, Ber.. 17, 2023.

[3] Einhorn und Lehnkering, Ann., 248, 175.

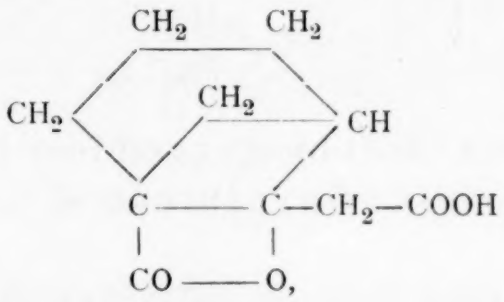
[4] Eichengrün und Einhorn, Ann., 262, 159.

[5] A. a. O. 176.

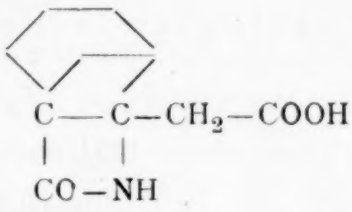
erhalten, das beim Anwärmen mit verdünnter Schwefelsäure glatt verseift wird.

Ganz anders als die eben erwähnten β-Lactone, welche keine Imidoverbindung zu liefern im Stande sind, verhält sich das

51. Cantharidin[1]



welches beim Eindampfen mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak quantitativ in das Imid



übergeht, das bei 197° schmilzt und sich unzersetzt destilliren lässt.

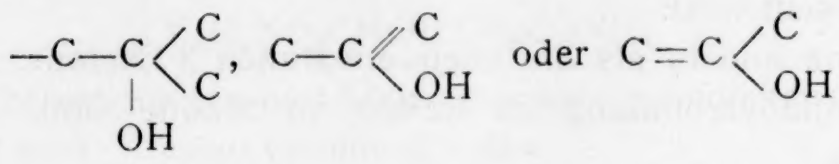
Wenn wir die stattliche Reihe der angeführten Lactone überblicken, so zeigt es sich vor Allem, dass die Fähigkeit der Lactambildung sich gleichermassen bei β-, γ- und δ-Lactonen findet, und zwar bei allen vorkommenden Schematis.

Es kann daher die Anzahl der ringbildenden Kohlenstoffe für die Frage der Imidbildung nicht von Belang sein.

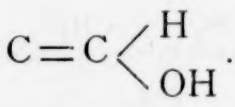
Das Verhalten der einzelnen Lactone gegen Ammoniak ist vielmehr einzig und allein vom Charakter des die Hydroxylgruppe in der zugehörigen Oxysäure tragenden Kohlenstoffatoms abhängig, und zwar tritt Imidinbildung mit wässerigem oder alkoholischem oder sonstwie gelöstem NH_3 ein:

[1] Über dieses Imid, dessen ich schon (Monatshefte für Chemie, 18, 408) Erwähnung gethan habe, werde ich binnen Kurzem ausführlich berichten.

1. Wenn das Hydroxyl tertiär ist:



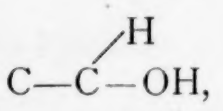
2. Wenn dasselbe secundär und ungesättigt ist:



Die Reaction führt hingegen bloss zu einem mehr oder weniger labilen Oxysäureamid oder bleibt ganz aus, wenn

3. das Hydroxyl einem primären Alkoholrest angehört:

4. oder einem gesättigten secundären Alkohol:



oder endlich

5. Phenolcharakter besitzt.

Wenn sich in Orthostellung zum Phenolhydroxyl eine Nitrogruppe befindet, so kann ebenfalls eine Reaction erzwungen werden, analog wie im Orthonitrophenol[1] schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur directe Substitution des Hydroxyls durch den Ammoniakrest stattfindet.

Die aufgestellten Regeln gelten, soweit ein flüchtiger Überblick über die Literatur ein Urtheil gestattet, ausnahmslos.

Die nächstliegende Frage, das Verhalten der verschiedenen Gruppen von Alkoholen gegen Ammoniak zu studiren, habe ich bereits in Angriff genommen.

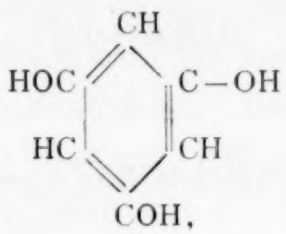
Über die directe Substitution alkoholischen Hydroxyls durch NH_3 haben anscheinend nur Merz und Gasiorowsky[2]

---

[1] Merz und Ris, Ber., 1886, 1751.

[2] Ber., 17, 623.

vor nunmehr 15 Jahren gearbeitet: Die von ihnen untersuchten primären und gesättigten Alkohole reagirten nur mit Chlorcalcium- oder Chlorzinkammoniak bei sehr hoher Temperatur, ebenso wie nach Graebe[1] das Phtalid. Ein einziger ungesättigter Alkohol wurde bis jetzt mit Ammoniak zur Reaction gebracht, das Phloroglucin



das seine Alkoholnatur bekanntlich auch bei der Bildung des Diäthyläthers[2] durch Salzsäure und Alkohol documentirt und nach den schönen Untersuchungen von J. Pollak[3] schon in der Kälte durch Ammoniak zweifach substituirt wird.

Auf die vielen Betrachtungen, zu denen die angeführten Substitutionsregelmässigkeiten anregen, bereits jetzt einzugehen, erscheint mir verfrüht, doch wird es mir hoffentlich möglich sein, binnen Kurzem auf die Reactionen zwischen Ammoniak, beziehungsweise den Aminen und dem Sauerstoff, namentlich der Hydroxylgruppe, zurückzukommen.

---

[1] A. a. O.

[2] Will und Albrecht, Ber., 17, 2106.

[3] Monatshefte für Chemie, 14, 401; vergl. auch Hlasiwetz, Ann., 119, 202.

Condensationen von Dibenzylketon mit Benzaldehyd

von

Guido Goldschmiedt und **Gustav Knöpfer.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.)

(**Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1899.**)

Wir haben vor Kurzem einen Körper beschrieben, welcher durch Einwirkung von trockener Salzsäure auf ein moleculares Gemenge von Dibenzylketon und Benzaldehyd entsteht, dem die Zusammensetzung $C_{22}H_{19}ClO$ und die Structur eines Monochlorbenzyldibenzylketons

$$C_6H_5—CH(C_6H_5—CHCl)—CO—CH_2—C_6H_5$$

zukommt.

Die Substanz spaltet sich schon beim Erwärmen auf 160° glatt in Stilben und Phenylessigsäurechlorid; dieselbe Zersetzung lässt sich durch Erhitzen mit Kalk herbeiführen.

Wir haben nun auch die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf die Substanz untersucht und hiebei Substanzen erhalten, welche zeigen, dass unter den eingehaltenen Bedingungen die Zersetzung der Verbindung in ganz anderer Weise erfolgt. Wir bemerken, dass der Gang der Reaction in hohem Grade von den Bedingungen des Versuches abhängig ist. Man erhält bei der Zersetzung stets zwei fassbare Körper, eine Säure von der Zusammensetzung $C_{22}H_{20}O_2$ und eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{22}H_{18}O$, je nach Umständen hat Letztere den Schmelzpunkt 86° oder 162°; es handelt sich also um isomere oder polymere Verbindungen.

Chlorbenzyldibenzylketon wurde mit Alkohol übergossen und hochconcentrirte Kalilauge hinzugefügt. Die Substanz, die selbst in kochendem Alkohol sehr schwer löslich ist, löst sich bei mässigem Erwärmen sofort auf; die Flüssigkeit färbt sich gelb, wird dann dunkler bis roth; es ist nicht vortheilhaft, die Operation so zu leiten, dass die rothe Färbung allzu intensiv wird. Unter recht günstigen Verhältnissen, die uns allerdings nur einmal zu treffen gelang und bei welchen die rothe Färbung kaum aufgetreten war, entstand beim Eingiessen der alkalischen Lösung in Wasser ein flockiger gelber Niederschlag, der in Alkohol schwer löslich, beim Erkalten harzig ausfällt. Durch wiederholte Krystallisation dieses Niederschlages aus Alkohol erhält man eine weisse, in schönen Blättchen krystallisirende, bei 86° schmelzende Substanz.

Die alkalische Lösung scheidet beim Ansäuern einen flockigen Niederschlag aus, der am besten mit Äther aufgenommen und aus etwa 50% Alkohol krystallisirt wird.

Die Substanz ist eine Säure.

Untersuchung der bei 86° schmelzenden Verbindung.

Die Analyse ergab nachstehende Resultate:

0·2151 *g* Substanz lieferten 0·6953 *g* Kohlensäure und 0·1216 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

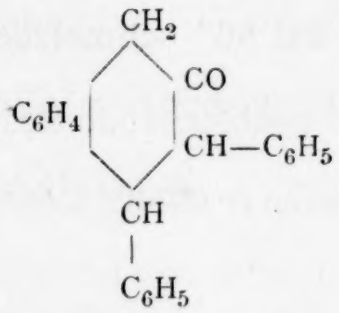
	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}O$
C.....	88·15	88·59
H.....	6·22	6·04

Die Substanz ist demnach aus dem Chlorbenzyldibenzylketon $C_{22}H_{19}ClO$ durch Abspaltung eines Moleküles HCl entstanden. Die neue Verbindung addirt in Chloroformlösung kein Brom, auch nicht bei Anwesenheit einer Spur Jod; sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe auf, eine Reaction, die sich am besten beobachten lässt, wenn man einige Kryställchen der Substanz mit Schwefelsäure auf einem

Uhrglas verreibt, wobei die Krystalle sich gelb färben und mit intensiv grüner Farbe in Lösung gehen; diese Lösung kann man dann mit verhältnissmässig viel Schwefelsäure verdünnen, ohne dass die Farbennuance sich wesentlich ändert; mehr braungrün wird die Lösung, wenn die Substanz in der Eprouvette auf einmal mit grösseren Mengen Schwefelsäure übergossen wird.

Der Umstand, dass die Substanz, ebenso wie das aus Chlorbenzylphenylaceton erhaltene, bei 53° schmelzende Keton $C_{16}H_{15}O$ kein Brom addirt,[1] dass sie eine sehr ähnliche Schwefelsäurereaction gibt und beim Kochen mit Alkalien keinen Benzaldehyd abspaltet, macht es sehr wahrscheinlich, dass die Structur der beiden Substanzen eine analoge ist.

Wir haben nun für das Keton aus Phenylaceton die Vermuthung ausgesprochen, dass es die Structur eines (1,2,3,4)-Tetrahydro-1-Phenyl-β-Naphtenons besitzen dürfte, dementsprechend wäre der in Frage stehenden Substanz die Formel eines (1,2,3,4(-Tetrahydro-(1,2)-Diphenyl-β-Naphtenons zuzuschreiben.



Ringschliessungen unter Bildung von Naphtalin-, respective hydrirten Naphtalinderivaten, welche der Bildung von obigen Substanzen analog verlaufen, sind schon beobachtet worden; so haben Fittig und Erdmann[2] constatirt, dass Phenylisocrotonsäure beim Erhitzen α-Naphtol liefert, und ebenso hat kürzlich J. Thiele[3] in seinen schönen Untersuchungen »Zur

---

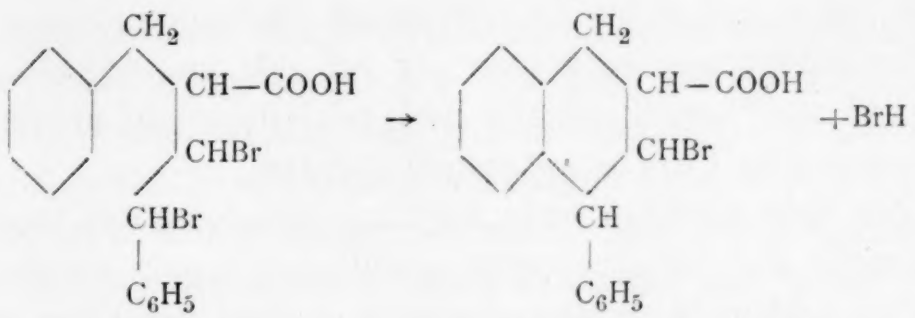
[1] Wir haben seither das bei 53° schmelzende Keton, da Brom nicht addirt wird, auch mit Hübel'scher Jodlösung geprüft und gefunden, dass diese auf dasselbe absolut nicht einwirkt.

[2] Liebig's Ann. 227, 242.

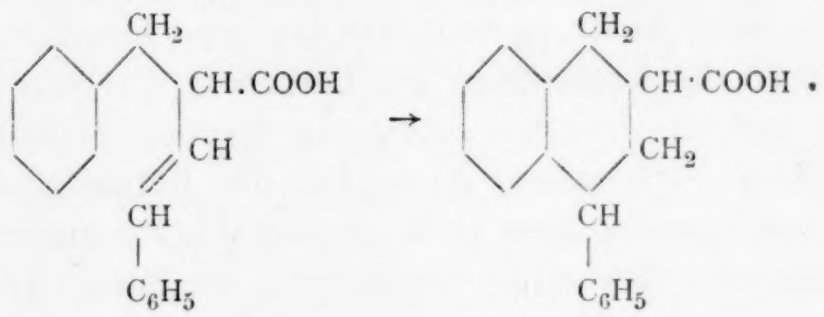
[3] Liebig's Ann. 306, 87.

Kenntniss der ungesättigten Verbindungen« gezeigt, dass Benzylphenylisocrotonsäure bei der Behandlung mit Brom in Chloroformlösung bei 0° unter Bromwasserstoffentwicklung in eine Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-2-Brom-3-Carbonsäure und dass Benzylphenylisocrotonsäure beim Kochen mit Schwefelsäure in Eisessiglösung in *ac*-Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-3-carbonsäure übergeht.

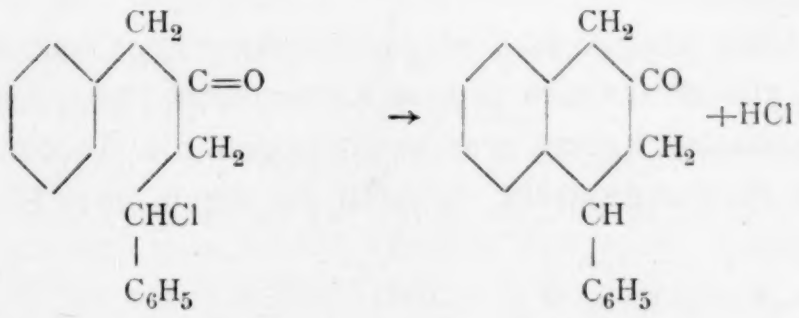
Die Analogie dieser Reaction mit der von uns beobachteten ist bei Vergleich nachstehender Schemata in die Augen fallend:



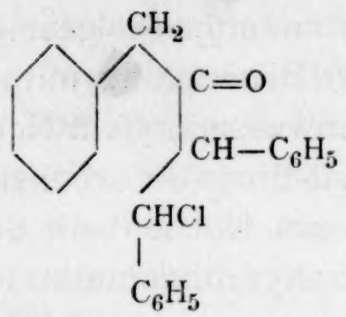
Benzylphenylisocrotonsäuredibromid. α-Phenylbromtetrahydronaphtoësäure.



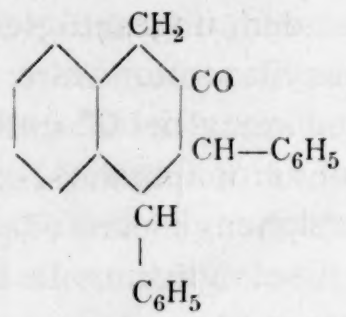
Benzylphenylisocrotonsäure. α-Phenyltetrahydro-β-Naphtoësäure.



Chlorbenzylbenzylmethylketon. (1,2,3,4)-Tetrahydro-(1)-Phenyl-β-Naphtenon-(3).



Chlorbenzyldibenzylketon.



(1,2,3,4)-Tetrahydro-(1,2)-Diphenyl-β-Naphtenon-(3).

Naphtalinderivate, welche ein Phenyl in α-Stellung substituirt haben, gehen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in *o*-Benzoylbenzoësäure über; es ist dies von Möhlau und Berger[1] am Phenylnaphtalin und neuerdings an obigen Verbindungen von Thiele festgestellt worden.

Wir sind bisher nicht in der Lage gewesen, das Verhalten des Ketons aus Chlorbenzyldibenzylketon gegen Oxydationsmittel zu prüfen, da wir dasselbe noch nicht in hiezu genügender Menge erhalten konnten, hingegen haben zweimal ausgeführte Oxydationsversuche des Ketons vom Schmelzpunkte 53°, aus Chlorbenzylbenzylmethylketon durch Salzsäureabspaltung erhalten, in dieser Richtung nicht das erwartete Resultat geliefert. Wir sind bei der Ausführung der Vorschrift von Möhlau und Berger gefolgt, konnten aber als Oxydationsproduct nur Benzoësäure nachweisen. Auch bei der Behandlung dieses Ketons mit Salpetersäure (1.2) in der Wärme entsteht diese Säure reichlich. Dieser Umstand lässt es daher zweifelhaft erscheinen, ob den fraglichen Substanzen obige Structur zukommt, welche nach allen bisher an denselben gemachten Erfahrungen für in hohem Grade wahrscheinlich gehalten werden müsste.

Bei dieser Gelegenheit mag in Erinnerung gebracht werden, dass wir aus dem Oxim dieses Ketons aus Phenylaceton ein Acetat[2] erhalten haben, was auch gegen die Annahme einer doppelten Bindung spricht, da doch das Oxim eines Ketons von der Structur:

---

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XXVI, 1198.

[2] Monatshefte für Chemie, XVII, 459.

$$C_6H_5—CH_2—CO—CH \quad \text{oder} \quad C_6H_5—C—CO—CH_3,$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad\quad \|$$
$$\qquad\qquad\quad C_6H_5—CH \qquad\qquad\quad C_6H_5—CH$$

welche Formeln sonst noch in Betracht kommen könnten, sich in ein Isoxazolinderivat umlagern würde, das kein Acetat liefern könnte; thatsächlich ist es, wie schon früher mitgetheilt worden ist, nicht möglich, aus dem isomeren Oxime des, alle Charaktere eines ungesättigten Ketons zeigenden Körpers, den wir seinerzeit aus Phenylaceton und Benzaldehyd unter dem Einflusse von Kaliiauge erhalten haben, ein Acetat zu gewinnen.

Das Oxim des Ketons entsteht in gleicher Weise aus Chlorbenzylbenzylmethylketon, wie aus dem daraus dargestellten, bei 53° schmelzenden Keton, beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung; es schmilzt bei 153°; die Identität dieser beiden Oxime ist nun noch nachträglich dadurch bestätigt worden, dass das Acetat, das früher nur aus dem auf ersterem Wege erhaltenen Oxime bereitet war, nun auch aus dem auf letzterem Wege dargestellten Präparate gewonnen worden ist.

Die Analyse des Acetates lieferte nachstehende Zahlen:

0·2698 *g* Substanz gaben 0·7659 *g* Kohlensäure und 0·1598 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{17}NO_2$
C.....	77·39	77·42
H.....	6·58	6·09

Bei der Darstellung des Oxims aus Chlorbenzylbenzylmethylketon hatten wir Gelegenheit zu folgender Beobachtung: wenn man das genannte Keton mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol kocht, so erhält man nur bei andauerndem Kochen (circa zwei Stunden) das Oxim, aus welchem obiges Acetat entsteht; wenn man jedoch kürzere Zeit, etwa $^1/_2$ Stunde kocht und dann die alkoholische Lösung in Wasser giesst, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, der, aus Weingeist umkrystallisirt, in derben Krystallen erhalten wird. Der Körper ist

in Alkohol schwerer löslich als das beschriebene Oxim und in Äther löslich; er enthält noch Chlor, sein Schmelzpunkt liegt bei 130°.

Die Analyse lieferte nachstehendes Resultat:

I. 0·2604 *g* Substanz lieferten 0·6902 *g* Kohlensäure und 0·1427 *g* Wasser.
II. 0·2762 *g* Substanz lieferten 0·1590 *g* AgCl.
III. 0·2458 *g* Substanz lieferten bei 18° und $B = 752\ mm$, 6·3 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{32}H_{31}Cl_2NO_2$
	I	II	III	
C	72·31	—	—	72·18
H	6·08	—	—	5·83
Cl	—	13·55	—	13·34
N	—	—	2·92	2·63

Hiernach stellt sich die neue Substanz in ihrer Zusammensetzung dar als ein Additionsproduct von 1 Molekül Chlorbenzylbenzylmethylketon und 1 Molekül seines Oxims. Dies wird bestätigt durch das Verhalten der Verbindung beim Kochen mit verdünntem alkoholischen Kaliumhydroxyd, wobei sich Chlorkalium abscheidet.

Giesst man die Lösung in Wasser, so scheidet sich eine weisse, allmälig krystallisirende Masse aus; durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol ist es leicht, zuerst das schwer lösliche, bei 153° schmelzende Oxim des bei 53° schmelzenden, durch HCl-Abspaltung aus Chlorbenzylbenzylmethylketon dargestellten Ketons und dann dieses leichter lösliche, bei 53° schmelzende Keton selbst zu isoliren.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumhydroxyd auf dieses chlorhältige Oxim werden demnach zwei Moleküle Salzsäure abgespalten, und die Verbindung zerfällt dabei in zwei Moleküle nach der Gleichung

$$C_{32}H_{31}Cl_2NO_2 + 2\,KOH = C_{16}H_{15}NO + C_{16}H_{14}O + 2\,KCl + 2\,H_2O.$$

Ob es sich hier um eine Anlagerung von Keton an Oxim im Sinne der von Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig[1] kürzlich mitgetheilten interessanten Beobachtungen handelt oder um die Bildung des Oximes eines dimeren Ketones nach Art der von Knoevenagel und Reinecke[2] beschriebenen Fälle, kann vorläufig nicht entschieden worden, doch sind wir geneigt, die erstere Annahme für wahrscheinlicher zu halten, weil das Oxim auch schon bei weiterem Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung zerfällt, um unter Salzsäureabspaltung das bekannte Oxim des bei 53° schmelzenden Ketons zu bilden.

Oxim des aus Chlorbenzyldibenzylketon durch HCl-Abspaltung erhaltenen Ketons.

Das Oxim entsteht leicht beim Kochen des Ketons in alkoholischer Lösung mit einem grossen Überschusse von salzsaurem Hydroxylamin; beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich das Oxim in Flocken aus; aus Alkohol, in dem die Verbindung in der Wärme leicht, in der Kälte wenig löslich ist, zweimal umkrystallisirt, wird die Substanz in schönen glasigen Prismen erhalten, die den constanten Schmelzpunkt 158° zeigen.

0·3156 *g* Substanz gaben bei 24° und $B = 740·7$ *mm* 14·0 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{19}NO$
N.....	4·83	4·47

Bei dem Versuche, aus dem Oxime durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Acetat zu erhalten, bildeten sich nur harzige Producte.

Es ist bereits Eingangs erwähnt worden, dass es nur einmal gelang, das Keton $C_{22}H_{18}O$ vom Schmelzpunkte 86° in besserer Ausbeute zu erhalten; statt dieses Körpers entsteht

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XXXII, 1744.

[2] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XXXII, 418.

bei der Reaction in der Regel eine dunkelviolette, zähe, unter Wasser erhärtende Masse, der sich der färbende Antheil durch Zerreiben mit Äther entziehen lässt. Es bleibt dann ein weisses Pulver zurück, das aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, in Nadeln ausfällt, die bei 162—163° schmelzen. Die Substanz löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit tief citronengelber Farbe.

Bei der Analyse gaben:

0·2554 *g* Substanz 0·8313 *g* Kohlensäure und 0·1477 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}O$
C.....	88·77	88·59
H.....	6·42	6·04

Hiernach ist der neue Körper, der noch weiter untersucht werden soll, isomer oder polymer dem vorstehend beschriebenen, bei 86° schmelzenden Keton.

Untersuchung der Säure aus Chlorbenzyldibenzylketon.

Die bei der Behandlung von Chlorbenzyldibenzylketon mit kochendem Alkali nach dem Ansäuern sich abscheidende Säure schmilzt in reinem Zustande bei 154—155°; sie stellt schöne glänzende Blättchen dar, die in Wasser kaum, in Alkohol und Äther leicht löslich sind. Die Analyse ergab:

0·2062 *g* Substanz gaben 0·6280 *g* Kohlensäure und 0·1241 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2$
C.....	83·06	83·54
H.....	6·68	6·33

Bei der Titration wurden zur Neutralisation von 1·3277 *g* Säure 42·3 cm^3 zehntelnormale Alkalilösung verbraucht; daraus ergibt sich das Moleculargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2$
M	313·8	316

Die wässerige Lösung des Ammonsalzes der Säure gibt mit Schwermetallsalz-Lösungen nichtkrystallinische flockige Fällungen, so mit Silbernitrat eine weisse, mit Kupfersulfat eine hellblaue, mit Eisenchlorid eine gelbliche Fällung.

Die Säure nimmt in Chloroformlösung kein Brom auf.

Methylester. Die Säure, in Methylalkohol gelöst, wurde mit einem kleinen Überschusse von Kaliumhydroxyd und Jodmethyl circa drei Stunden gekocht, die neutrale Flüssigkeit dann in Wasser gegossen, wodurch ein schweres gelbes Öl zur Ausscheidung kommt; dasselbe wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther hernach verdunstet. Der Rückstand, eine syrupöse Masse, wollte lange nicht krystallisiren; er erstarrte jedoch sofort zu einer krümlichen Masse, als er mit Alkohol verrieben wurde. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man schöne weisse Krystalle, die unter dem Mikroskope rhombischen Querschnitt erkennen lassen. Die Substanz schmilzt bei 107°.

Bei der Methoxylbestimmung[1] lieferten 0·3305 *g* Substanz 0·2125 *g* Jodsilber.

---

[1] Die Methoxylbestimmung, ohne Anwendung von Essigsäureanhydrid ausgeführt, lieferte nicht viel mehr als die Hälfte (5·6%) des theoretischen Werthes, weil die Substanz unter der Einwirkung von Jodwasserstoff zu einem dicken Harze wird, das von der Säure nicht mehr angegriffen wird; setzt man, nachdem die Bildung von Jodmethyl ganz aufgehört hat, nicht zu wenig Essigsäureanhydrid zu, so entsteht beim Kochen abermals eine reichliche Ausscheidung von Jodsilber.

Bei einer Bestimmung gelangte ursprünglich ein Zusatz von 2 cm^3 Essigsäureanhydrid zur Verwendung, derselbe erwies sich jedoch als unzureichend, da wiederum Verharzung, welche eine vollständige Verlegung des CO_2-Zuleitungsrohres zur Folge hatte, eintrat. Erst nachdem durch Zusatz von weiteren 2cm^3 Anhydrid dieser Übelstand beseitigt worden war, konnte die Bestimmung zu Ende geführt werden. Bei obiger Bestimmung hatte ein Zusatz von 5 cm^3 stattgefunden.

Bei genügendem Zusatze von Essigsäureanhydrid erhält man die Säure nach der Behandlung mit Jodwasserstoff in reinem krystallinischen Zustande wieder.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{19}O(OCH)_3$
OCH_3	8·55	9·39

Äthylester. Er wurde in analoger Art dargestellt; das zunächst erhaltene Öl war schwer zum Erstarren zu bringen; dies gelang erst, als es mit einem Krystallsplitterchen des Methylesters geimpft worden war. Der Ester schmilzt nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 50°.

Die beschriebene Säure bildet sich aus Chlorbenzyldibenzylketon nach folgender Gleichung:

$$C_{22}H_{19}ClO + 2\,KOH = C_{22}H_{19}O_2K + KCl + H_2O.$$

Es ist klar, dass die Säure nur durch eine Umlagerung entstehen kann. Vera Bogdanovska[1] hat gefunden, dass das Dibenzylketon, das unserem Keton doch sehr nahe steht, in 1% Kalilauge suspendirt, bei 60—70° unter dem Einflusse eines durchgesaugten Luftstromes, neben Benzoësäure, eine Oxysäure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_3$ gibt, welcher, da sie bei der Destillation Stilben liefert, die Structur

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C(OH)—COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5—CH_2 \end{array}$$

zugeschrieben wurde.

Bogdanovska formulirt die Bildung dieser Oxysäure folgendermassen:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \end{array}\right\rangle CO + KOH + O_2 = C_{15}H_{13}O_3K + H_2O,^2$$

ohne auf eine weitere Deutung des Vorganges einzugehen.

Der Umstand, dass sich neben der Oxysäure auch Benzoësäure bildet, deutet darauf hin, dass die CH_2-Gruppe unter den

---

[1] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, XXV, 1271.

[2] In der Originalabhandlung ist in der Gleichung durch ein Versehen das H_2O weggelassen.

Versuchsbedingungen auch oxydirt werden könnte, ohne abgespalten zu werden. Dann wäre die Bildung dieser Säure jener von Benzylsäure aus Benzoïn oder Benzil[1] vollkommen an die Seite zu stellen.

Eine Erklärung für die von uns beobachtete Reaction könnte sich etwa in folgender Weise geben lassen:

Dem Chlorbenzyldibenzylketon wurde, entsprechend der Annahme von Klages und Knoevenagel, dass das Chlor sich bei Condensationen an jenes Kohlenstoffatom anlagert, welches mit der geringsten Zahl negativer Gruppen verbunden ist, die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO.CH_2.C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CHCl \end{array}$$

zugeschrieben. Nimmt man an, dass die Kalilauge in der Weise wirkt, dass vorübergehend Chlor durch OH ersetzt wird, so würde durch Platzwechsel zwischen —OH und $—CH_2.C_6H_5$

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO.CH_2.C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad OK \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO.OK \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad C_6H_5.CH_2 \end{array}$$

entstehen können, wodurch eine Säure von der Zusammensetzung $C_{22}H_{20}O_2$ entstehen müsste, die als α,β,γ-Triphenylbuttersäure zu bezeichnen wäre.

Selbstverständlich ist dies eine Supposition, die noch der weiteren Bestätigung bedarf, und erscheint insbesondere auch die Bildung von Triphenylisobuttersäure nicht ausgeschlossen.

Sowohl die Triphenylbuttersäure, als die Isosäure müssten durch Kohlendioxydabspaltung symmetrisches Triphenylpropan liefern. Diese Verbindung ist von Claus und Mercklin[2] durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Trichlor- oder Tribromhydrin und Benzol dargestellt worden. Die genannten Autoren geben über die Substanz nur an, dass sie eine gelbe dicke

---

[1] Rec. 9, 225.

[2] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, XVIII, 2932.

Flüssigkeit ist, die nur im luftverdünnten Raume unverändert destillirt werden kann. Trotzdem haben wir den Versuch, diesen Kohlenwasserstoff zu gewinnen, gemacht, indem wir die Säure mit der dreifachen Menge Kalk gemischt in einem langsamen Wasserstoffstrom destillirten; die Zersetzung erfolgt ohne Schwärzung, im Retortenhalse condensirt sich ein sehr rasch zu einer Krystallmasse erstarrendes Öl.

Die Krystalle wurden auf der Thonplatte von geringen Mengen eines anhaftenden gelben Öles befreit; mit kaltem Äther gewaschen, zeigten sie den Schmelzpunkt 120°. Die Chloroformlösung, mit Brom in Chloroform versetzt, scheidet sofort einen weissen Niederschlag aus, der bei 234° schmilzt; es kann also kein Zweifel obwalten, dass Stilben vorliegt. Ein zweiter Versuch, bei welchem die Destillation bei einem Drucke von 30 *mm* Quecksilber ausgeführt wurde, wobei die Erhitzung im Metallbade geschah, zeigte die ersten Spuren der Zersetzung bei circa 340° des Bades. Das Resultat war dem ersten durchaus ähnlich, nur dass hier etwas mehr von dem nicht erstarrenden Antheil gebildet worden war. Immerhin war auch in diesem Falle das Hauptproduct der Zersetzung Stilben.

Condensation von Dibenzylketon mit Benzaldehyd durch Kalihydrat.

Es wurden zunächst annähernd moleculare Mengen Keton und Aldehyd, in ähnlicher Weise, wie es bei Phenylaceton[1] geschehen war, mit sehr verdünnter Kalilauge unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Die Flüssigkeit emulsionirt sich sofort, und allmälig scheiden sich krystallinische Massen aus, die nach mehreren Tagen abgesaugt wurden und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt von 144—147° zeigten. Es ist die grösste Sorgfalt darauf zu verwenden, dass das Product, bevor es mit Alkohol gekocht wird, durch Waschen mit Wasser und kaltem Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, vollkommen von Alkali befreit werde, da sonst hiebei wieder vollständige Zersetzung in die Componenten erfolgt. Es ist überhaupt empfehlenswerth, in viel kochendem Alkohol

[1] Monatshefte für Chemie, XVI, 438.

möglichst rasch aufzulösen, da längeres Kochen mit Alkohol, auch bei Abwesenheit jeder Spur Alkalis, zersetzend wirkt, so dass erhebliche Verluste dabei unvermeidlich sind. Aus den Mutterlaugen konnte manchmal ein viel leichter löslicher, bei 97° schmelzender Körper erhalten werden, von dem später noch die Rede sein wird.

Bessere Ausbeuten an der hochschmelzenden Verbindung wurden erhalten, als auf 1 Molekül Keton etwas mehr als 2 Moleküle Benzaldehyd verwendet wurden. Eine zufällige Beobachtung führte uns aber zu einer Darstellungsmethode der neuen Verbindung, welche viel vortheilhafter ist, da sie in wenigen Stunden vollendet ist und viel bessere Ausbeuten liefert. Eine kleine Menge der Verbindung vom Schmelzpunkte 144—147° wurde in einer Eprouvette mit circa 8—10% Kalilauge einmal aufgekocht; dies genügt, um dieselbe vollständig in Dibenzylketon und Benzaldehyd zu zersetzen; es wurde nun nach kurzer Zeit beobachtet, dass der entstandene, auf der Kalilauge schwimmende Öltropfen erstarrt war und, auf der Thonplatte getrocknet, den Schmelzpunkt 144° zeigte.

Seither haben wir die Condensation stets mit concentrirter Kalilauge eingeleitet, indem wir z. B. 10 *g* Diphenylaceton, 11 *g* Benzaldehyd mit 25 cm^3 Kalilauge von 8% in einem weithalsigen kleinen Glase mit eingeriebenem Stöpsel schüttelten; es findet sofort Emulsion statt, und schon nach 10—15 Minuten fängt die Masse an, feste Ausscheidungen zu zeigen. Nach etwa 2—3 Stunden hat sich eine grosse Menge einer gelblichen krümlichen Masse ausgeschieden,[1] die mit kaltem Wasser und dann mit kaltem Alkohol gründlich zerrieben und, nachdem sie ganz alkalifrei war, aus viel kochendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Gewicht der sich dabei abscheidenden, bereits vollkommen reinen Substanz betrug bei dem beschriebenen Versuche circa 11 *g*, was mit Rücksicht auf den Umstand, dass beim Umkrystallisiren ein Theil wieder zersetzt wird, wohl ein sehr befriedigendes Resultat darstellt.

Bei Anwendung von 10% alkoholischer Kalilauge wurden nur harzige Schmieren gebildet.

---

[1] Wir liessen in der Regel einen Tag stehen.

Das Condensationsproduct stellt sehr feine, wollige, äusserst leichte Nadeln dar, die in der Kälte in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Essigäther, Ligroin, Benzol, Toluol, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich sind, beim Erwärmen mehr oder weniger reichlich; nur Methylalkohol löst schon in der Kälte ziemlich gut.

Beim Übergiessen mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich die Substanz zunächst blaugrün, löst sich sodann unter Annahme einer schönen indigoblauen Farbe auf. Beim Stehen wird die Lösung allmälig violett, schliesslich roth. Es wurde bereits angegeben, dass der Schmelzpunkt bei 144—147° liegt, d. h. je nach der Art des Erhitzens schmilzt die Substanz, welche sich hiebei zersetzt, innerhalb des angegebenen Intervalles. Während des Schmelzens ist träges Aufsteigen von Gasbläschen zu bemerken.

Die Analyse dieser Substanz hat uns ausserordentliche Schwierigkeiten bereitet, ohne dass wir zu einem ganz befriedigenden Resultate hätten gelangen können. Die Verbindung ist so schwer verbrennlich, dass bei den sehr zahlreichen Analysen, die wir ausgeführt haben, stets so kleine Procentwerthe für Kohlenstoff erhalten worden sind, dass sich daraus keine Formel berechnen liess, welche der Reaction nach möglich gewesen wäre. Wir dachten, dass etwa durch den Eintritt von Alkohol in die Verbindung der Kohlenstoffgehalt herabgedrückt werden könnte und haben deshalb auch aus Eisessig, sowie aus Benzol umkrystallisirte Substanz analysirt, schliesslich auch aus einer kalt bereiteten Lösung in Methylalkohol durch freiwillige Verdunstung gewonnene. Die Substanz wurde exsiccatortrocken und, bei 100° getrocknet, verbrannt; stets wurden zu kleine Kohlenstoffzahlen erhalten, ohne dass sich irgend ein regelmässiger Einfluss der Behandlung auf das Resultat hätte constatiren lassen können.

Die gefundenen Werthe bei 17 Verbrennungen schwankten

für Kohlenstoff zwischen.....78·9 und 81·0,
für Wasserstoff zwischen ..... 6·1 und 6·5.

Nur bei zwei Analysen, von welchen I im Bajonnettrohre, II in einem Rohre, welches die Länge zweier aneinander-

gestellter Verbrennungsöfen besass, ausgeführt worden ist, wurden höhere Werthe erhalten.

I. 0·2101 *g* Substanz gaben 0·6279 *g* Kohlendioxyd und 0·1423 *g* Wasser.
II. 0·2645 *g* Substanz gaben 0·7959 *g* Kohlensäure und 0·1542 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{29}H_{26}O_3$
	I	II	
C.....	81·51	82·05	82·46
H.....	8·05	6·48	6·16

Ist die aus diesen Zahlen berechnete Formel $C_{29}H_{26}O_3$ richtig, was aus der Analyse allerdings nicht mit Sicherheit hervorgeht, aber auf anderem Wege mit grösster Wahrscheinlichkeit erwiesen werden kann, so bildet sich die Substanz aus 1 Molekül Dibenzylketon und 2 Molekülen Benzaldehyd durch directe Addition nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{14}O + 2\,C_7H_6O = C_{29}H_{26}O_3.$$

Eine Substanz von dieser Zusammensetzung hat das Moleculargewicht 422; die auf ebulioskopischem Wege nach Beckmann und nach Landsberger ausgeführten Bestimmungen führten zu den Zahlen 417, 408, 372, 334, 300. Die grösste Menge der Substanz war stets nach dem Erkalten der Lösungen durch Filtration wiederzugewinnen; beim freiwilligen Verdunsten des Filtrates blieb ein geringer Rückstand, der aus kleinen Mengen noch gelöst gewesener Substanz bestand, daneben aber auch, wenn auch sehr kleine Quantitäten des bereits erwähnten, bei 97° schmelzenden Körpers enthielt, und der auch, dem Geruche nach zu schliessen, etwas Benzaldehyd enthalten musste. Während des Siedens findet demnach, wie aus bereits bekannten Erfahrungen erwartet werden musste, Zersetzung eines, wenn auch nur kleinen Antheiles der Substanz statt, der die Resultate herabdrücken muss. Immerhin ist aus denselben mit Sicherheit zu entnehmen, dass das Condensationsproduct nicht aus 1 Molekül Keton und 1 Molekül

Aldehyd entstanden sein konnte. Dass das Verhältniss 1 Molekül Keton zu 2 Molekülen Aldehyd besteht, geht aus Folgendem hervor.

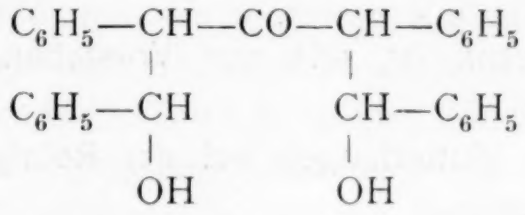
Ausgehend von der Beobachtung, dass die Substanz beim Schmelzen den Geruch nach Benzaldehyd erkennen lässt, haben wir nachstehenden Versuch ausgeführt. Eine gewogene Menge (3·2 *g*) Substanz wurde in einer mit seitlich eingeschmolzenem Rohre versehenen kleinen Eprouvette, die mit einer mit alkoholischer Phenylhydrazinlösung beschickten, gekühlten Vorlage in luftdichter Verbindung stand, auf 150° (Temperatur des Bades) erhitzt; gleichzeitig wurde evacuirt und durch ein capillares Thermometerrohr ein Wasserstoffstrom durch den Apparat geleitet. In der Eprouvette zeigt sich ein Wallen, als ob die Substanz sieden würde, und in der Phenylhydrazinlösung entsteht bald ein weisser krystallinischer Niederschlag. Als das Wallen nahezu aufgehört hatte, wurde der Versuch unterbrochen.

Der nach Benzaldehyd riechende Rückstand in der Eprouvette, eine dicke farblose Flüssigkeit, wog 2·3 *g*; er erstarrte zum grössten Theile in einer Mischung von Kochsalz und Eis. Auf der Thonplatte von den flüssigen Antheilen befreit, schmolz die Substanz bei 93°, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 97°; sie war identisch mit dem schon mehrfach erwähnten Körper von gleichem Schmelzpunkte. Der weisse Niederschlag aus der Vorlage wurde sammt der Flüssigkeit quantitativ herausgespült, in Wasser gegossen und mit Essigsäure angesäuert. Nach dem Waschen und Trocknen zeigte der Niederschlag den Schmelzpunkt 156°, er röthet sich an der Luft, ist also Benzaldehydphenylhydrazon. Seine Menge betrug 1·5 *g*, die berechnete Menge, welche 1 Molekül abgespaltenen Benzaldehydes liefern musste, beträgt 1·48 *g*. Die ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Rechnung beruht wohl auf einem Zufalle, da der Rückstand auch noch etwas Benzaldehyd enthielt.

Fügen wir vorgreifend hinzu, dass der bei 97° schmelzende Körper die Zusammensetzung $C_{22}H_{20}O_2$ besitzt, dass er nicht nur beim Kochen mit Alkalien, sondern auch bei anhaltendem Kochen seiner Lösung in Benzol unter Abspaltung von Benz-

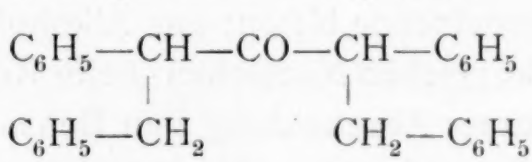
aldehyd zersetzt wird,[1] dass er ferner direct aus Dibenzylketon und Benzaldehyd erhalten werden kann, so ist damit mit allergrösster, an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit festgestellt, dass obige Bildungsgleichung für unseren Körper richtig sein muss.

Sonach käme dem Körper $C_{29}H_{26}O_3$ nachstehende Structurformel zu:



und er wäre als: Tetraphenyl-(1,2,4,5)-Pentanon-3-diol-(1,5) zu bezeichnen.

Das Keton vermag kein Oxim zu bilden; dies steht in Übereinstimmung mit einer Beobachtung von Rattner,[2] wonach es nicht gelingt, dibenzylirtes Dibenzylketon



in ein Oxim überzuführen. Eine analoge Beobachtung haben vor Kurzem Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig[3] mitgetheilt: Hydropyrone mit Substituenten zu beiden Seiten des Carbonyles lassen ebenfalls keine Oxime entstehen.

Sehr auffallend erscheint, dass unsere Verbindung beim Kochen mit Acetanhydrid weder ein Tetrahydrotetraphenylpyron, noch ein Acetylderivat liefert; wenigstens ergab ein vorläufig ausgeführter Versuch, dass, abgesehen von der theilweisen Zersetzung, die unsere Verbindung beim Kochen ihrer Lösungen stets erfährt, dieselbe unverändert wiedergewonnen werden kann.

---

[1] 6 *g* des bei 147° schmelzenden Ketons waren nach 22 stündigem Kochen in Benzol vollkommen zersetzt. Nachdem das Benzol am Wasserbade abdestillirt war, blieb ein teigiger Rückstand, der durch Reiben und Abkühlung zur Krystallisation gebracht wurde; er hinterliess nach dem Absaugen an der Pumpe nur 1·5 *g* des Körpers vom Schmelzpunkte 97°, woraus hervorgeht, dass dieser selbst unter den gegebenen Umständen auch zersetzlich ist.

[2] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, XXI, 1317.

[3] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, XXXII, 1748.

Die eigenthümlichen Verhältnisse, die sich hier ergeben und den weittragenden Einfluss der Substituenten auf den Gang derartiger Condensationen erkennen lassen, worauf Petrenko-Kritschenko wiederholt hingewiesen hat, werden noch einem eingehenderen Studium zu unterziehen sein.

Keton vom Schmelzpunkte 97°.

Diese Substanz ist, wie aus Vorstehendem ersichtlich, erhalten worden:

1. Aus den Mutterlaugen bei der Reinigung des höher schmelzenden Ketons,
2. beim Erhitzen dieses Ketons auf 150°, durch Abspaltung von Benzaldehyd,
3. durch die gleiche Reaction bei längerem Kochen der Benzollösung des Ketons.

Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als das höher schmelzende Keton; aus Alkohol krystallisirt sie in zarten mikroskopischen Nädelchen; beim Kochen mit Lauge wird sie sofort unter Abscheidung von Benzaldehyd zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe auf, die Lösung wird bald braun.

Die Analyse ergab:

I. 0·2040 *g* Substanz lieferten 0·6220 *g* Kohlensäure und 0·1155 *g* Wasser.

II. 0·2386 *g* Substanz lieferten 0·7275 *g* Kohlensäure und 0·1267 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2$
	I	II	
C.....	83·18	83·15	83·54
H.....	6·29	5·90	6·33

Der Körper hat demnach die Zusammensetzung $C_{22}H_{20}O_2$, und da er aus $C_{29}H_{26}O_3$ unter Freiwerden von Benzaldehyd entsteht, so geschieht dies nach folgender Gleichung:

$$C_{29}H_{26}O_3 = C_{22}H_{20}O_2 + C_7H_6O$$

Die Formel $C_{22}H_{20}O_2$ ist gleich der Summe jener des Dibenzylketons und Benzaldehydes; diese Spaltungsproducte liefert die Verbindung mit grösster Leichtigkeit, besonders beim Kochen mit Alkalien, aber auch beim anhaltenden Sieden seiner Benzollösung.

Wir haben auch festgestellt, dass sie sich direct aus diesen Componenten bildet, wenn man dieselben im Verhältniss gleicher Moleküle mit concentrirter Kalilauge stehen lässt. Nebenbei entsteht auch eine nicht unbeträchtliche Quantität des Condensationsproductes mit 2 Molekülen Benzaldehyd, während Dibenzylketon unangegriffen zurückbleibt. Es ist selbstverständlich, dass die Trennung der beiden Substanzen nur durch Behandlung mit kalten Lösungsmitteln bewerkstelligt werden musste, wenn das Auffinden des Ketons $C_{22}H_{20}O_2$ dafür beweiskräftig sein sollte, dass es durch Aufbau und nicht durch Abbau entstanden war.

Die Substanz kann nach dem Vorausgeschickten nur die Structurformel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO.CH_2C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad OH \end{array}$$

haben, sie wäre hiernach Triphenyl-(1,2,4)-Butenon-3-ol-1.

Auch bei dieser Substanz erwies sich fünfminutenlanges Kochen mit Acetanhydrid ganz wirkungslos; hingegen war es sehr leicht, das Oxim durch Kochen der alkoholischen Lösung mit überschüssigem salzsauren Hydroxylamin zu gewinnen. Die Beseitigung des sterischen Hindernisses, welches die der Ketongruppe benachbarten Substituenten bewirken, macht das Keton sofort reactionsfähig.

Das durch Eingiessen der alkoholischen Lösung in Wasser abgeschiedene Oxim wird aus Alkohol umkrystallisirt; es scheidet sich sodann in schönen Prismen oder feinen Nädelchen ab, die bei 140° schmelzen.

Die Analyse ergab:

I. 0·2653 *g* Substanz lieferten 0·7753 *g* Kohlensäure und 0·1537 *g* Wasser.

II. 0·3248 *g* gaben bei 22·5° und B = 747·4 12·5 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{21}NO_2$
	I	II	
C.....	79·69	—	79·75
H.....	6·43	—	6·34
N.....	—	4·44	4·22

Zur Kenntniss der Überwallungsharze

(V. Abhandlung)

von

Max Bamberger und **Anton Landsiedl.**

(Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1899.)

Isomerisation der Lariciresinols.

Es fiel bereits bei der Darstellung des Lariciresinols auf, dass beim öfteren Umkrystallisiren seiner Kaliumverbindung aus alkoholischer Kalilauge und nachheriger Zersetzung des Kalisalzes mit Salzsäure Fractionen erhalten werden, die einen viel niedrigeren Schmelzpunkt haben als das Lariciresinol.

Beim Zerlegen des Lariciresinolkaliums in wässeriger Lösung mit einer Säure scheidet sich die grösste Menge des Resinols zunächst in massigen Klumpen aus, welche abfiltrirt wurden. Aus dem Filtrate liessen sich nach längerem Stehen sehr schöne Krystalle gewinnen, die nicht den Schmelzpunkt des ursprünglichen Resinols zeigten.

Nachdem sich bei der trockenen Destillation des Lariciresinols eugenolähnliche Substanzen bilden und Eugenol durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Isoeugenol übergeht, lag die Vermuthung nahe, dass eine ähnliche Isomerisation auch beim Lariciresinol stattfindet.

Die Eingangs erwähnten Fractionen hatten einen Schmelzpunkt von circa 130—140° und wurden behufs Gewinnung einer einheitlichen Substanz längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge gekocht, dann der Weingeist abdestillirt und die wässerige Lösung mit Salzsäure zersetzt, durch welche Opera-

tion sich ein Product gewinnen liess, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde und sich aus diesem Lösungsmittel in sehr schönen Blättchen ausschied, die den Schmelzpunkt von 95—97° zeigten.

Nachdem nun Tiemann[1] angibt, dass bei der Isomerisation des Eugenols mit Kalilauge hauptsächlich die hohe Temperatur eine Rolle spielt, glaubten wir die Versuche des genannten Forschers in dieser Richtung auf das Lariciresinol übertragen zu dürfen.

Um nun die Umwandlung[2] in das isomere Product zu beschleunigen, wurde das Resinol in Amylalkohol gelöst und in die kochende Solution Natrium eingetragen, worauf nach achtstündigem Kochen schon ziemlich viel von der niedriger schmelzenden Substanz gebildet war. Bei zu langem Kochen verharzt jedoch das Resinol.

Die Aufarbeitung des Reactionsproductes geschah in der Weise, dass der Amylalkohol mit Wasser geschüttelt wurde, wodurch das sehr leicht lösliche Natriumsalz des isomeren Productes in Lösung ging. Letztere, mit Salzsäure versetzt, ergab den freien Körper, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt von 95—97° zeigte.

Besonders rasch erfolgte die Isomerisation beim Kochen der alkoholischen Lösung des Lariciresinols mit Natriumalkoholat; die Umwandlung war in einigen Stunden vollzogen.

Einhorn und Frey[3] haben das Isoeugenol aus dem Eugenol durch Schmelzen des letzteren mit Kalihydrat hergestellt und dadurch die Zeitdauer der Umwandlung auf wenige Minuten eingeschränkt. Wir versuchten, diese Methode auf das Lariciresinol anzuwenden, allein mit negativem Erfolg.

Wir haben bereits in der IV. Abhandlung[4] über diesen Gegenstand mitgetheilt, dass sich beim Verseifen der Acetylderivate des Lariciresinols mit alkoholischer Kalilauge nicht das ursprüngliche Ausgangsmaterial, sondern ein bei 95—97° schmelzendes Product bildet. Letztgenannte Substanz ist iden-

---

[1] Berl. Ber., *24*, 2871.

[2] Chemisches Centralblatt, 1897, I, 384.

[3] Berl. Ber., *27*, 2455.

[4] Monatshefte für Chemie, 1899.

tisch mit dem direct aus Lariciresinol durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhaltenen Körper.

Das isomerisirte Resinol löst sich sehr leicht in Alkohol und kann daraus durch Petroleumäther gefällt werden; auch aus verdünntem Alkohol erhält man es in sehr gut ausgebildeten, plattenförmigen Krystallen.

Erwähnenswerth ist, dass aus der verdünnten kalischen Lösung des isomerisirten Lariciresinols bei weiterer Zugabe von festem Kalihydrat die Ausscheidung seiner Kaliumverbindung viel schwerer vor sich geht, während dies beim Lariciresinol in kürzester Zeit geschieht.

Es scheint also das Phenolsalz der isomerisirten Substanz viel leichter in Wasser löslich zu sein als das des Lariciresinols, welche Beobachtung auch von Tiemann[1] bei den entsprechenden Verbindungen des Eugenols und Isoeugenols gemacht wurde.

Behufs Ausführung der Elementaranalyse wurde das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Product bei circa 85—90° getrocknet, und es darf diese Operation nicht zu lange ausgedehnt werden, da sonst leicht eine Zersetzung der Substanz stattfindet.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

I. 0·3598 *g* Substanz gaben 0·8732 *g* Kohlensäure und 0·2199 *g* Wasser.

II. 0·4410 *g* Substanz gaben 1·0105 *g* Kohlensäure und 0·2394 *g* Wasser.

III. 0·3754 *g* Substanz gaben 0·9053 *g* Kohlensäure und 0·2134 *g* Wasser.

IV. 0·540 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·763 *g* Jodsilber.

V. 0·2828 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3608 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C.....	66·19	65·72	65·77	—	—
H.....	6·79	6·34	6·31	—	—
OCH_3	—	—	—	18·63	16·81

[1] Berl. Ber., *24*, 2872.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4(OCH_3)_2$
C.....	65·89	65·90
H.....	6·48	6·36
OCH_3	17·72	17·91

Das isomerisirte Lariciresinol zersetzt sich bei circa 115 bis 120° unter ziemlich lebhafter Gasentwicklung, und die Untersuchung des Gases ergab, dass selbes brennbar, aber weder Wasserstoff, noch Kohlenoxyd oder Methan ist. Um nun die Natur des entweichenden Körpers festzustellen, wurden circa 5 *g* der isomeren Substanz in einer weiten Glasröhre erhitzt und die übergehenden Gase in eine Vorlage geleitet, die durch eine Kältemischung auf —20° abgekühlt wurde. An diese schloss sich ein mit Kalilauge gefülltes Endiometerrohr, um etwa vorhandene nicht condensirte Gase aufzufangen. Durch den ganzen Apparat ging ein langsamer Strom von Kohlensäure.

In der Vorlage hatte sich etwa 1 cm^3 einer farblosen Flüssigkeit angesammelt, deren Zusammensetzung wir jedoch noch nicht mit Sicherheit ermitteln konnten.

Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte isomere Product löst sich nicht unschwer in siedendem Benzol, scheidet sich aber während des Kochens plötzlich in sehr feinen Nadeln ab, die dann den Schmelzpunkt von 152—155° zeigten.

Die bei 110° getrocknete Substanz liefert bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0·3201 *g* Substanz gaben 0·7768 *g* Kohlensäure und 0·1837 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}O_6$
C.....	66·18	65·90
H	6·38	6·35

Es ist nicht einmal nöthig, dass sich die ganze Menge der isomeren Substanz in Benzol löst, auch das darin suspendirte wird durch das Kochen in die höher schmelzende Modification umgewandelt.

Wird letztere aus absolutem Alkohol oder einem Gemische von Alkohol und Petroleumäther umkrystallisirt, so erhält man wieder die Substanz vom Schmelzpunkt 95°.

Vermengt man das isomerisirte Lariciresinol mit Spuren der bei 152° schmelzenden Substanz, so wird ersteres in das höher schmelzende Product umgewandelt.

Es liegt vorläufig kein Grund vor, die bei 95 und 152° schmelzenden Substanzen für structurisomer zu halten, vielmehr steht ihr ganzes Verhalten mit der Annahme einer physikalischen Isomerie in Einklang.

Acetylderivate des isomerisirten Lariciresinols.

Wir haben in der letzten Abhandlung[1] mitgetheilt, dass das Lariciresinol zwei verschiedene Acetylproducte liefert, je nachdem man dasselbe mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid kocht.

Beim isomerisirten Resinol ist es gleichgiltig, mit welchem Reagens man acetylirt; in beiden Fällen entsteht das bei 160° schmelzende Tetraacetyllariciresinol. Die Darstellung des genannten Körpers erfolgt in derselben Weise wie dies bereits mitgetheilt wurde.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab nachfolgende Resultate:

I. 0·3076 *g* Substanz gaben 0·7115 *g* Kohlensäure und 0·1668 *g* Wasser.
II. 0·515 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·433 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$
	I.	II.	
C	63·09	—	63·06
H	6·02	—	5·83
OCH_3	—	11·07	12·03

Die Moleculargewichtsbestimmung, die nach der Siedemethode ausgeführt wurde, ergab die Zahl 543.

[1] Monatshefte für Chemie 1899.

Methyläther der isomeren Substanz.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt durch Lösen der Substanz in Methylalkohol und Zugabe der berechneten Menge von Ätzkali und Jodmethyl. Es wurde einige Zeit gekocht und hierauf das Reactionsproduct in Wasser gegossen, worauf sich der Methyläther sehr bald flockig abschied. Die Reinigung desselben war bedeutend einfacher als bei der betreffenden Verbindung des Lariciresinols und geschah durch öfteres Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, durch welche Operation schöne Nadeln erhalten wurden, die bei 165° schmolzen. Der Dimethyläther der isomerisirten Substanz unterscheidet sich auch dem äusseren Aussehen nach wesentlich von der entsprechenden Verbindung des Lariciresinols, die wir in der IV. Abhandlung[1] beschrieben haben.

Die Analysenresultate sind folgende:

I. 0·2810 *g* Substanz gaben 0·691 *g* Kohlensäure und 0·1718 *g* Wasser.

II. 0·3964 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·9055 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3)_2(OH)_2$
	I.	II.	
C	67·06	—	67·37
H	6·80	—	6·95
OCH_3	—	30·16	33·15

Diäthyläther der isomeren Substanz.

Dieser Äther wurde genau so wie das Diäthyllariciresinol bereitet, bildet schöne Nadeln, die den Schmelzpunkt von 169° zeigen, scheint also mit genanntem Diäthyllariciresinol identisch zu sein.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte nachstehende Resultate.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1899.

I. 0·314 *g* Substanz gaben 0·7920 *g* Kohlensäure und 0·2143 *g* Wasser.

II. 0·3400 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·7445 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2(OH)_2$
	I.	II.	
C.....	68·79	—	68·65
H.....	7·59	—	7·46
OC_2H_5....	—	19·54	22·38

Über die Producte der trockenen Destillation von Pino- und Lariciresinol, sowie über eine auf diesen Studien fussende Stucturformel der genannten Resinole werden wir uns erlauben, demnächst zu berichten.

Kurz zusammengefasst, hat diese Arbeit nachstehende Resultate ergeben:

1. Das Lariciresinol $C_{19}H_{22}O_6$ vom Schmelzpunkte 169° geht bei anhaltendem Kochen mit alkoholischer Kalilauge in eine isomere, bei 95° schmelzende Substanz über.

2. Beim Erhitzen der letzteren mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid wird in beiden Fällen dasselbe bei 169° schmelzende Tetraacetylproduct $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$ gewonnen.

3. Der Dimethyläther $C_{17}H_{12}(OCH_3)_4(OH)_2$ des isomeren Productes ist verschieden von der entsprechenden Verbindung des Lariciresinols; der Diäthyläther $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2(OH)_2$ scheint identisch mit dem Diäthyllariciresinol zu sein.

4. Beim Kochen der isomerisirten Substanz mit Benzol erhält man ein bei 152° schmelzendes Product, das in das niedriger schmelzende zurückverwandelt werden kann.

Zur Kenntniss der Benzoylpyridincarbonsäuren

von

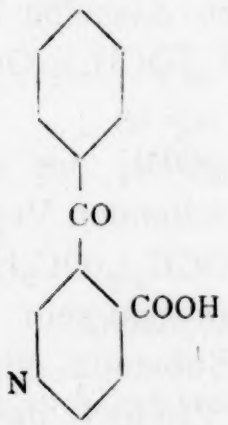
Hugo Ludwig Fulda.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1899.)

Freund[1] hat auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt Cinchomeronsäureanhydrid und Benzol mittelst Aluminiumchlorid condensirt. Hierbei ist er zu einem Producte von der empirischen Formel $C_{13}H_9NO_3$ gelangt. Dieser empirischen Formel entsprechen auf Grund der an der Condensation theilhabenden Componenten zwei isomere Verbindungen, und zwar:

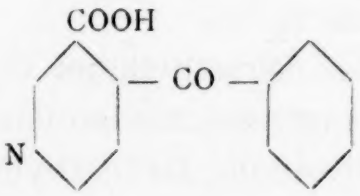
I.



β-Benzoylisonicotinsäure

und

II.



γ-Benzoylnicotinsäure

Es war nun zu erwägen, ob die erhaltene Substanz nach der Formel I oder nach der Formel II constituirt sei.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *17*, 515.

Behufs Entscheidung dieser Frage stellte Freund aus seinem Condensationsproducte, durch Kohlensäureabspaltung, zunächst das Phenylpyridylketon dar. Aus diesem Ketone, welches Freund selbst nicht weiter untersucht hat, erhielt er mit Hydroxylaminchlorhydrat zwei stereoisomere Oxime, welche er auf Grund ihrer Eigenschaften mit den von Jeiteles[1] dargestellten identificirte. Jeiteles hat seine stereoisomeren Oxime aus der Benzoylpicolinsäure, welche er durch Condensation der Chinolinsäure mit Benzol erhalten hatte, gewonnen. Da nun die Constitution des Ketons, welches diesen von Jeiteles erhaltenen Oximen zu Grunde liegt von Bernthsen und Mettegang,[2] welche bei der Oxydation desselben zu Nicotinsäure gelangten, als β-Phenylpyridylketon sichergestellt wurde, zog Freund aus der Identität der Oxime den Schluss, dass auch sein Keton β-Phenylpyridylketon sei und demnach bei der Condensation das Benzol mit der β-ständigen Carboxylgruppe reagire, sein Condensationsproduct selbst daher als β-Benzoylisonicotinsäure anzusprechen sei.

Nachträglich hat sich ergeben, dass das Freund'sche Condensationsproduct schon früher von Philips[3] auf dieselbe Weise erhalten worden war. Philips gibt aber diesem Producte im Gegensatze zu Freund die Formel einer γ-Benzoylnicotinsäure. Er folgert dies aus der Nichtidentität des aus seinem Producte erhaltenen Ketons mit dem von Bernthsen und Mettegang aus der β-Benzoylpicolinsäure dargestellten. Das letztere wurde von den Genannten sowohl, wie auch von Jeiteles stets nur als nicht krystallisirendes Öl erhalten, während Philips angibt, dass sein Keton krystallisire.

Über Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt habe ich nun zu constatiren versucht, ob die übereinstimmenden Eigenschaften der von Freund und Jeiteles aus ihren Ketonen erhaltenen Oxime nur zufällige, ihnen also verschiedene Constitutionen zuzuschreiben seien, oder ob thatsächlich diese Ketone identisch, beiden also die Formel eines β-Phenylpyridylketons zukomme.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 447.

[2] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, *20*, 1209.

[3] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, *27*. 1925.

Bei der Darstellung des Freund'schen Ketons und des Ketonoxims konnte ich sowohl die Beobachtungen Philips, wie die von Freund angegebenen bestätigen.

Das Condensationsproduct aus Cinchomeronsäureanhydrid und Benzol spaltet bei circa 260° Kohlensäure ab, und bei einer Aussentemperatur von über 300° geht beim Destilliren im Metallbade zunächst ein hellgelb gefärbtes Öl über; die letzten Destillationsantheile sind dunkler gefärbt, wahrscheinlich in Folge theilweiser Zersetzung. Das Öl erstarrt in der Vorlage zu einer Krystallmasse, die noch etwas Öl enthält. Ein Theil davon wurde auf der Thonplatte von dem anhaftenden Öle befreit und zeigte den Schmelzpunht 63—65°. Dass diese überdestillirte Substanz frei von unveränderter Ketonsäure war, wurde durch Digeriren mit Natriumcarbonat festgestellt. Philips gibt für das Keton keinen Schmelzpunkt an.

Aus diesem Keton wurde sodann nach der Angabe von Jeiteles ein Oxim erhalten, welches den Schmelzpunkt 163 bis 164° zeigte, wie ihn auch Freund für das Oxim angibt. Bei der Umlagerung dieses Oxims in das niedriger schmelzende, stereoisomere, wurde ein Product erhalten, das bei 140° zu sintern begann, aber erst bei 164° klar geschmolzen war, in dem daher vielleicht ein Gemisch beider Modificationen vorgelegen. Reines umgelagertes Oxim von constantem Schmelzpunkte konnte indess nicht erhalten werden.

Das Keton von Jeiteles, welches zum Vergleiche herangezogen wurde, konnte, wie dies schon von Bernthsen und Mettegang angegeben, weder durch wiederholte Destillation, noch durch starkes Abkühlen zum Erstarren gebracht werden.

Es lag nahe, zur sicheren Feststellung der Constitution der Freund'schen Ketonsäure einen analogen Weg einzuschlagen, wie ihn schon Bernthsen und Mettegang beim β-Phenylpyridylketon vorgezeichnet, und zwar die Oxydation des aus dem Condensationsproducte erhaltenen Ketons.

War das β-Carboxyl in Reaction getreten, so musste als Oxydationsproduct Nicotinsäure erhalten werden, im anderen Falle Isonicotinsäure resultiren.

Die Oxydation ergab in sehr geringer Menge ein Product, welches im beiderseits zugeschmolzenen Röhrchen den Schmelz-

punkt 290° zeigte. Trotz des etwas zu niedrig gefundenen Schmelzpunktes darf dieses Product, da es ein dem isonicotinsauren Kupfer an Farbe und Krystallgestalt ganz gleiches Kupfersalz liefert, wohl als Isonicotinsäure angesprochen werden. Eine weitere Identificirung des erhaltenen Oxydationsproductes mit Isonicotinsäure konnte wegen der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz nicht vorgenommen werden.

Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, dass das Keton, welches in Wasser nicht löslich ist, darin suspendirt wurde und vierprocentige Permanganatlösung so lange zugefügt, bis auch bei längerem Kochen der Lösung keine Entfärbung derselben mehr eintrat. Die vom Manganniederschlage befreite Lösung wurde sodann mit Schwefelsäure genau neutralisirt, das Kaliumsulfat nach dem Einengen mit Alkohol abgeschieden und hierauf mit Kupferacetat gefällt.

Es resultirt mithin, dass dem Condensationsproducte aus Cinchomeronsäure und Benzol nicht, wie Freund angenommen, die Formel einer β-Benzoylisonicotinsäure, sondern vielmehr die Philips'sche Formel, die einer γ-Benzoylnicotinsäure zuzuschreiben ist.

Über die Ester der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure

von

Dr. **Alfred Kirpal.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1899.)

Die Ergebnisse der seinerzeit von mir durchgeführten Untersuchungen[1] der Leitfähigkeit der isomeren Ester der Papaverinsäure standen nicht in Übereinstimmung mit der Annahme, dass bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Papaverinsäureanhydrid die stärkere Carboxylgruppe esterificirt wird. Auf dieses merkwürdige Verhalten hat Wegscheider in einer seiner Arbeiten über Esterbildung[2] nochmals aufmerksam gemacht.

Es erschien mir nun von besonderem Interesse, andere, stickstoffhältige Polycarbonsäuren von asymmetrischer Structur in Bezug auf ihre Esterbildung und deren Leitfähigkeit zu untersuchen. In dem Vordergrunde des Interesses stand diesbezüglich die Chinolinsäure und Cinchomeronsäure, wegen deren nahen Beziehungen zur Papaverinsäure.

Wenn ich meine Untersuchungen, die noch nicht abgeschlossen sind, veröffentliche, so thue ich dies, um mir das in Angriff genommene Arbeitsgebiet zu sichern.

Von sauren Estern der Chinolinsäure ist bisher keiner bekannt gewesen, von den sauren Estern der Cinchomeronsäure

---

[1] Monatshefte für Chemie, 18, 461.

[2] Monatshefte für Chemie, 18, 631.

war ein Methyl- und ein Äthylester von Goldschmiedt und Strache[1] durch Einwirkung von Alkohol auf Cinchomeronsäureanhydrid dargestellt worden.

Chinolinsäure-β-Methylester.

3 *g* Chinolinsäureanhydrid[2] wurden mit 8 *g* Methylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäureanhydrid 4 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Aus der dunkelgefärbten Lösung scheidet sich, im Vacuum neben Kali, der Ester in farblosen rhomboëdrischen Krystallen ab, aus Essigester umkrystallisirt schmilzt er bei 123°.

Er ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser; aus letzterem krystallisirt er mit einem Molekül Krystallwasser.[3] Der Ester ist ferner löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

Beim Kochen mit Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure entsteht der neutrale Ester; beim Kochen mit Wasser bleibt er unverändert.

Die Methoxylbestimmung ergab folgende Werthe:

0·1725 *g* Substanz gaben 0·2202 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4NO_3OCH_3$
$O\text{-}CH_3$ . . .	16·87	17·12

[1] Monatshefte für Chemie, 10, 156.

[2] Ich habe zu meinen Versuchen anfangs käufliche Chinolinsäure verwendet und gefunden, dass diese Chinolinsäure mit 34% eines Körpers verunreinigt war, welcher bei der Darstellung von Chinolinsäureanhydrid in Essigsäureanhydrid unlöslich blieb. Eine qualitative Analyse ergab Stickstoff und Schwefel. Aus heissem Wasser krystallisirt der Körper in farblosen Säulen, die wässerige Lösung reagirt stark sauer; eine vorgenommene Titration ergab, dass hier eine einbasische Säure vorlag. Zufolge der Elementaranalyse wurde die Säure als Chinolinsulfosäure erkannt.

Analyse: Berechnet für $C_9H_7NSO_5$.

Procente . . . . . C 51·70, H 3·3.
Gefunden . . . . C 52·11, H 3·3.

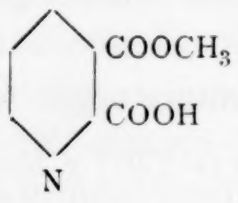
Die Säure bleibt beim Erhitzen bis zu 300° unverändert. Nach der Methode von O. Fischer wird Chinolinsäure aus *o*-Chinolinsulfosäure dargestellt, sonach dürfte wohl auch hier die *o*-Säure vorliegen.

[3] Diese Eigenschaft des Esters hatte ich anfangs übersehen.

Erhitzt man den Ester über seinen Schmelzpunkt, so beginnt bei 130° Gasentwicklung, die bei höherem Erhitzen stürmisch wird, indem unter Kohlensäureabspaltung Nicotinsäureester entsteht.

Ich habe Chinolinsäuremonomethylester (4 *g*) in einem Fractionirkölbchen im Ölbade eine halbe Stunde auf 140° erhitzt; nach dieser Zeit hörte die Gasentwicklung vollkommen auf, es wurde nun stärker erhitzt, bis bei 200° ein farbloses Öl überzudestilliren begann. Beim Erkalten erstarrte das Öl plötzlich krystallinisch. Der Körper zeigte scharf den Schmelzpunkt von 38°, es ist dies nach Engler und Busch[1] der Schmelzpunkt des Nicotinsäuremethylesters.

Es entsteht demnach durch Einwirkung von Methylalkohol auf Chinolinsäureanhydrid Chinolin-β-Methylester; dem Ester kommt folgende Formel zu:



Ich habe Chinolinsäure-β-Methylester in seinem Verhalten gegen Metallsalzlösungen untersucht und gefunden, dass sich hier eine recht hübsche Übereinstimmung mit den für die Pikolinsäure charakteristischen Reactionen[2] zeigt, was ja darin seine Erklärung findet, dass der Ester die freie Carboxylgruppe wie die Pikolinsäure in α-Stellung hat.

In nachstehender Tabelle habe ich zum Vergleiche auch die Reactionen der Nicotinsäure hinzugefügt.

Die wässerigen Lösungen der Estersäure und der beiden Säuren wurden mit Ammoniak genau neutralisirt und sodann die Reactionen nebeneinander vorgenommen, wobei es vermieden wurde, zu erwärmen, um die Möglichkeit einer Verseifung des Esters thunlichst auszuschliessen.

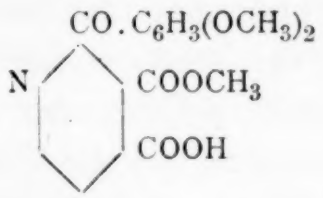
---

[1] Berl. Ber., 17, 1787.

[2] Es sei hier hingewiesen auf die tabellarische Zusammenstellung gewisser Reactionen der Pyridinmonocarbonsäuren. Weidel, Berl. Ber., 12, 2007; Weidel und Herzig, Monatshefte für Chemie, 1, 34.

	Pikolinsäure	Chinolinsäure-β-Methylester	Nicotinsäure
Chlorbarium	keine Fällung	keine Fällung	keine Fällung
Eisensulfat	rothgelbe Färbung	rothgelbe Färbung	gelbe Färbung
Eisenchlorid	gelbe Färbung	gelber Niederschlag	rothgelber Niederschlag
Kupfersulfat	blaue Färbung	blaue Färbung	lichtblauer Niederschlag
Kupferacetat	violettblauer Niederschlag, das charakteristische Salz	violettblauer Niederschlag	blaugrüner Niederschlag
Bleizucker	keine Fällung	keine Fällung	keine Fällung
Silbernitrat	gelatinöser Niederschlag	keine Fällung	weisser flockiger Niederschlag, wird bald krystallinisch

Wie Goldschmiedt und Kirpal[1] nachgewiesen haben, wird bei der Behandlung von Papaverinsäureanhydrid mit Alkohol jene Carboxylgruppe alkylirt, welche dem Stickstoff des Pyridinringes am nächsten steht, wie aus folgender Formel ersichtlich ist:



Es tritt also in letzterem Falle das Entgegengesetzte ein wie bei der Chinolinsäure. Nach dem Satze von Wegscheider[2] wird bei der Einwirkung von Alkoholen auf Anhydride unsymmetrischer Dicarbonsäuren die stärkere Carboxylgruppe esterificirt. Demnach wäre bei der Papaverinsäure das dem Stickstoff näher stehende Carboxyl das stärkere. Es liegt nahe, anzunehmen, dass bei der Papaverinsäure der Einfluss der negativen Gruppe in gewissen Fällen im Vergleiche zu dem Einflusse des Stickstoffes überwiegt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 17, 497.

[2] Monatshefte für Chemie, 18, 631.

Wie schon eingangs erwähnt, war die von mir seinerzeit unternommene Bestimmung der Leitfähigkeit der sauren Ester der Papaverinsäure mit der Wegscheider'schen Regel nicht im Einklang; die Leitfähigkeit ergab nämlich, dass jene Estersäure die stärkere ist, welche Carboxyl vom Stickstoff entfernter stehen hat.

Bezüglich des Verhältnisses der Stärke der Leitfähigkeit der verschiedenen sauren Ester der Chinolinsäure (sofern der α-Ester überhaupt darstellbar ist) unter einander, lässt sich aus den von Ostwald[1] für Pyridinmonocarbonsäure gefundenen *K*-Werthen ein gewisser Schluss ziehen.

Pikolinsäure ($K = 0{\cdot}0003$), Nicotinsäure ($K = 0{\cdot}00137$).

Ostwald fand, dass Pikolinsäure weit schwächer ist, als Nicotinsäure.

Ziehen wir dies bei der Betrachtung der Ester der Chinolinsäure in Erwägung, so würde sich ergeben, dass Chinolinsäure-β-Ester eine kleinere elektrolitysche Dissociationsconstante zeigen müsste, als Chinolinsäure-α-Ester.

Da ich nun gefunden habe, dass bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Chinolinsäureanhydrid der Chinolinsäure-β-Methylester entsteht, und nach der Wegscheider'schen Regel durch diese Reaction die stärkere Carboxylgruppe esterificirt werde, so müsste dieser β-Ester der Ester mit geringerem Leitungsvermögen sein, was mit der Folgerung übereinstimmt welche ich aus den *K*-Werthen der Pikolinsäure und Isonicotinsäure abgeleitet habe.

Ich hoffe, bald in der Lage zu sein, die isomeren sauren Ester der Chinolinsäure darstellen zu können, um sie auf ihre Leitfähigkeit zu prüfen.

Wie gross bei der Papaverinsäure der Einfluss des negativen Atomcomplexes auf beide Carboxylgruppen ist, lässt sich auch daraus erkennen, dass bei der Papaverinsäure die isomeren Ester ausserordentlich leicht darzustellen sind, während es mir mit Hilfe der bei letzteren angewandten Esterificirungsmittel

---

[1] Zeitschrift für physik. Chemie, 3, 387.

bisher weder bei der Chinolinsäure, noch bei der Cinchomeronsäure gelungen ist, solche Isomere zu erhalten.

Die vielen diesbezüglichen Versuche führten immer zu denselben Estern, gleichviel welche Methode benützt wurde.

1. Neutraler Chinolinsäuremethylester, dargestellt nach Engler,[1] (2 *g*) wurden mit 50 *cm*³ Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure eine Stunde zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten wurde mit Soda neutralisirt; aus der Lösung konnten mit Äther 1·2 *g* unveränderter neutraler Ester extrahirt werden. Sodann wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt; nach dem Abdestilliren des Äthers blieb ein Rückstand, der aus Essigester umkrystallisirt, bei 123° schmolz und als Chinolinsäure-β-Methylester erkannt wurde.

Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf neutralen Chinolinsäureester wird daher in Übereinstimmung mit den von Wegscheider[2] bei der Hemipinsäure gemachten Erfahrungen jene Carboxylgruppe verseift, welche bei der Einwirkung von Säureanhydrid auf Alkohol nicht esterificirt wird, welche aber durch Einwirkung von Mineralsäuren auf eine Lösung von Säure in Alkohol esterificirt werden soll, was, wie nachfolgende Versuche lehren, in diesem Falle nicht gelingt.

2. Chinolinsäure wurde mit absolutem Methylalkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure am Wasserbade durch 3 Stunden gekocht, hierauf wurde mit Thierkohle geklärt, der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Soda neutralisirt. Mit Äther liess sich neutraler Ester extrahiren, während die alkalische wässerige Lösung neben unveränderter Chinolinsäure geringe Mengen Chinolinsäure-β-Methylester enthielt, ein anderes Reactionsproduct konnte nicht constatirt werden.

Das Entstehen des β-Esters dürfte wohl der verseifenden Wirkung der Mineralsäure auf primär gebildeten neutralen Ester zuzuschreiben sein.

3. In einer längeren Versuchsreihe wurden alkoholische Lösungen von der Chinolinsäure auf dem Wasserbade erhitzt

---

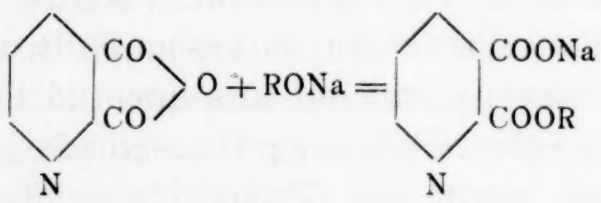
[1] Berl. Ber., 27, 1787.

[2] Monatshefte für Chemie, 16, 92.

und in dieselben verschieden lange (bis zu einer Stunde) trockenes Salzsäuregas eingeleitet, in den einzelnen Reactionsproducten war nach Massgabe der Reactionsdauer neben unveränderter Chinolinsäure eine entsprechende Menge des neutralen Esters gebildet worden, sauerer Ester war in keinem der Versuche nachweisbar entstanden.

Saueres chinolinsaures Kalium zerfällt nach Skraup[1] beim Erhitzen über 230° in Kohlensäure und nicotinsaures Kalium; da sonach im chinolinsauren Kalium das Metallatom an der vom Stickstoff entfernteren Carboxylgruppe gebunden ist, so ist ersichtlich, dass die sauren Salze der Chinolinsäure nicht direct zur Darstellung von α-Estern führen können, was durch einen Versuch bestätigt wurde.

Allein es war zu erwarten, dass durch Anlagerung von Natriumalkoholat an Chinolinsäureanhydrid das Natriumsalz des gewünschten α-Esters entstehen würde, nach folgender Reactionsgleichung:



Wegscheider[2] hat gefunden, dass bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Anhydrid der Hemipinsäure neben der α-Estersäure (derselben, welche aus Anhydrid und Alkohol entsteht) je nach den Versuchsbedingungen grössere oder kleinere Mengen β-Estersäure gebildet werden, während Brühl[3] seinerzeit bei den analogen Versuchen an der Camphersäure nur den ortho-Ester erhielt.

4. Chinolinsäureanhydrid (2·3 *g*) werden mit absolutem, über Natrium destillirten, Methylalkohol versetzt, nach Zusatz einer Auflösung von (0·35 *g*) Natrium in Methylalkohol geht

---

[1] Monatshefte für Chemie, 2, 148.

[2] Berl. Ber., 26, 284.

[3] Monatshefte für Chemie. 18, 431.

das Anhydrid sofort in Lösung, gleichzeitig tritt Erwärmung ein. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade schied sich ein weisser voluminöser Niederschlag (neutrales chinolinsaures Natrium) ab, von diesem wurde abfiltrirt und eingedampft. Der Rückstand, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, schied bei einigem Stehen wasserhelle prismatische Krystalle eines Körpers ab, der sich in Soda unter Kohlensäureentwicklung löste und bei 90° schmolz; ich hielt ihn anfangs für den gesuchten α-Ester. Die Analyse ergab jedoch, dass auch hier der bekannte β-Methylester mit Einem Moleküle Krystallwasser vorlag.[1]

Methoxylbestimmung:

0·1952 *g* Substanz (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0·2275 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4NO_3(OCH_3)$	Berechnet für $C_7H_4NO_3(OCH_3)+H_2O$
$O\text{-}CH_3$	15·40	17·12	15·5

Bei 100° verliert der Körper sein Krystallwasser und schmilzt dann in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen bei 123°.

Wasserbestimmung:

0·2402 *g* Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0224 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4NO_3(OCH_3)+H_2O$
H_2O	9·3	9·05

Somit geben Alkohol und Natriumalkoholat bei ihrer Einwirkung auf Chinolinsäureanhydrid unter obigen Verhältnissen dieselbe Estersäure.

---

[1] Wie schon erwähnt, hatte ich früher die Eigenschaft dieser Estersäure, mit Krystallwasser anzuschiessen, übersehen.

Leider verfügte ich gegenwärtig nicht über Material, um den Versuch nach allen von Wegscheider[1] empfohlenen Bedingungen, insbesondere unter Ausschluss von Alkohol zu wiederholen, was demnächst nachgetragen werden soll.

Chinolinsäure-β-Äthylester.

Der Äthylester wurde wie der Methylester aus Anhydrid dargestellt; es sei nur hinzugefügt, dass das Säureanhydrid nicht in reinem Zustande verwendet werden muss, dass man vielmehr, wie bei der Cinchomeronsäure,[2] auch hier folgendermassen am bequemsten verfährt:

Chinolinsäure wird in der doppelten Menge Essigsäureanhydrid gelöst, eine Stunde zum Sieden erhitzt, mit einem Überschuss von Alkohol versetzt und wieder längere Zeit gekocht; nach dem Entfärben mit Thierkohle erhält man, beim Eindunsten im Vacuum über Kali, reichliche Krystallmassen des Esters.

Sein Verhalten gegen Lösungsmittel entspricht dem des Methylesters. Aus Benzol krystallisirt er in Blättchen vom Schmelzpunkte 132°.

Äthoxylbestimmung:

0·2292 *g* Substanz gaben 0·2659 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4NO_3(OC_2H_5)$
$O—C_2H_5$	22·30	23·07

Aus Wasser krystallisirt er in hellen Prismen und ebenfalls, wie der Methylester, mit Einem Molekül Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

0·2220 *g* Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0190 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4NO_3(OC_2H_5)+H_2O$
H_2O.....	8·56	8·45

[1] Monatshefte für Chemie, 18, 418.

[2] Monatshefte für Chemie, 11, 733.

Ester der Cinchomeronsäure.

Der saure Methyl- und Äthylester der Cinchomeronsäure wurde von Goldschmiedt und Strache[1] aus dem Anhydrid durch Kochen mit Alkohol dargestellt; für ersteren ist der Schmelzpunkt 152°, für letzteren 131° angegeben.

Wird Cinchomeronsäure nach Vorschrift mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid und nachher unter Zusatz von überschüssigem Methylalkohol abermals gekocht, so scheiden sich im Vacuum über Kali bald reichliche Krystallmassen ab. Aus Methylalkohol krystallisirt der Körper in schönen rhomboedrischen Krystallen, aus Wasser in weissen seidenglänzenden Nadeln ohne Krystallwasser; Schmelzpunkt 172°.

Die Methoxylbestimmung lieferte mit der Formel eines Monomethylesters übereinstimmende Resultate.

0·2309 *g* Substanz gaben 0·3031 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4NO_3(OCH)_3$
$O—CH_3$	17·31	17·12

Der Schmelzpunkt meines Methylesters ist demnach um 20° höher, als der von Goldschmiedt und Strache beschriebene; die letztgenannten Autoren haben den Rohester in Chloroform gelöst, welches nach dem Verdunsten einen Syrup hinterliess, der erst beim Reiben mit einem Glasstabe zum Erstarren zu bringen war.

Als ich denselben Weg einschlug, konnte ich Ähnliches beobachten, das erhaltene krystallinische Product zeigte annähernd den von Goldschmiedt und Strache angegebenen Schmelzpunkt; beim Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Wasser stieg der Schmelzpunkt bis auf 172°.

Ich habe übrigens beobachtet, dass das nieder schmelzende Product dann in grösseren Mengen entsteht, wenn bei der Esterification nur ein kleiner Überschuss (etwa die zweifache theoretische Menge) von Alkohol zur Anwendung kommt,

[1] Monatshefte für Chemie, 10, 157; 11, 137.

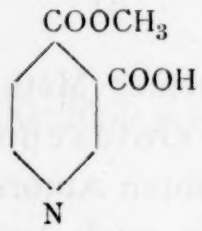
während bei sehr grossem Überschuss von letzterem der höher schmelzende ausschliesslich gebildet wird.

Es dürfte sich hier wohl um ähnliche Erscheinungen von Dimorphie handeln, wie sie Wegscheider[1] bei der Hemipinmethylestersäure beobachtete.

Bei der Darstellung des Chinolinsäureäthylesters habe ich keinerlei von den Angaben Goldschmiedt's und Strache's abweichende Beobachtungen machen können.

Was die Bestimmung der Constitution des eben beschriebenen Esters vom Schmelzpunkte 172° anbelangt, möchte ich Folgendes hinzufügen: Durch Erhitzen des Esters über seinen Schmelzpunkt tritt Kohlensäureabspaltung ein, aus dem Rückstande konnte jedoch ausser Pyridin kein charakterisirbares Product gewonnen werden.

Wenn ich annehme, dass bei Cinchomeronsäure wie bei Chinolinsäure unter gleichen Bedingungen das vom Stickstoff entferntere Carboxyl esterificirt werde, so würde in diesem Falle Methyl in γ-Stellung treten; dem Ester würde dann folgende Formel, welche der ferneren Bestätigung bedarf, zukommen:



In Erwägung des Umstandes, dass Chinolinsäure-β-Ester, wie wir gesehen haben, in seinem Verhalten gegen Metallsalze eine gewisse Übereinstimmung der Reactionen mit Pikolinsäure zeigt, habe ich Versuche gleicher Art auch mit Cinchomeronsäureester und den hier in Betracht kommenden Säuren, nämlich Nicotinsäure und Isonicotinsäure, gemacht.

Die grosse Ähnlichkeit einiger Metallsalzfällungen, die sich hierbei zwischen dem Cinchomeronsäureester und Nicotinsäure (insofern diese Reactionen für letztere charakteristisch sind) ergeben haben, lässt es als wahrscheinlich erscheinen, dass sich in dem sauren Ester der Cinchomeronsäure die freie Carboxylgruppe in Bezug auf den Stickstoff in β-Stellung

[1] Monatshefte für Chemie, 18, 589.

befinde, womit die frühere Auffassung derselben als γ-Ester gestützt wird.

	Nicotinsäure	Cinchomeronsäure-monomethylester	Isonicotinsäure
Chlorbarium	keine Fällung	keine Fällung	weisser krystallinischer Niederschlag
Eisenchlorid	rothgelber Niederschlag	rothgelber Niederschlag	rothgelber Niederschlag
Kupfersulfat	lichtblauer Niederschlag	lichtblauer Niederschlag	lichtblauer Niederschlag
Kupferacetat	blaugrüner Niederschlag	blaugrüner Niederschlag	blauer Niederschlag, wird beim Kochen grün
Bleizucker	keine Fällung	keine Fällung	weisser krystallinischer Niederschlag

Bezüglich der Leitfähigkeit der Cinchomeronsäureester lässt sich wohl kaum eine Vermuthung aussprechen, da einerseits der Unterschied der elektrolytischen Dissociationsconstante der in Betracht kommenden Nicotinsäure ($K = 0 \cdot 00137$) und Isonicotinsäure ($K = 0 \cdot 00109$) sehr gering ist und anderseits die Structur des gefundenen Cinchomeronsäureesters noch nicht genügend sichergestellt ist.

Die Versuche, die ich vornahm, um aus Cinchomeronsäure den isomeren (β-Ester) zu erhalten, verliefen bisher negativ; es sei erwähnt, dass bei mässig starker Einwirkung von Mineralsäuren auf in Alkohol suspendirte Cinchomeronsäure letztere völlig unverändert blieb; bei stärkerer Einwirkung von Salzsäuregas entstand ausschliesslich neutraler Ester.

Cinchomeronsäuredimethylester.

Der neutrale Dimethylester wurde nach der Methode von Engler[1] durch zweistündiges Einleiten von Salzsäure in eine

[1] Berl. Ber., 27, 1787.

Suspension von Säure in Methylalkohol auf dem Wasserbade erhalten.

Er ist ein lichtgelb gefärbtes Öl, das selbst bei einem Drucke von 15 *mm* nicht unzersetzt siedet.

Zum Zwecke der Analyse wurde das salzsaure Salz dargestellt, welches aus der ätherischen Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas rein weiss ausfällt.

Schmelzpunkt des salzsauren Salzes bei 141° unter Salzsäureabspaltung.

Methoxylbestimmung:

0·2715 *g* Substanz gaben 0·6448 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4NO_3(OCH_3)_2HCl$
$O—CH_3$	26·66	26·70

Bei der Verseifung des neutralen Methylesters mit verdünnter Schwefelsäure war ein intermediäres Spaltungsproduct nicht zu erkennen, hingegen wurde nach einstündigem Kochen quantitativ Cinchomeronsäure erhalten.

Über ein Condensationsproduct des Trimethylphloroglucins

von

Jaroslav Čečelsky.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(**Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1899.**)

Weidel und Wenzel geben in ihrer Abhandlung über das Trimethylphloroglucin[1] an, dass die wässerige Lösung dieser Verbindung auf Zusatz von Eisenchlorid erstlich eine Blaufärbung gibt, und dass durch einen Überschuss des Chlorids die Abscheidung eines grauvioletten, flockigen Niederschlages eintritt. Dieselbe Beobachtung hat R. Böhm[2] bei dem Trimethylphloroglucin, welches er durch Spaltung der Filixsäure gewonnen hat, gemacht.

Der durch Eisenchlorid aus der Trimethylphloroglucinlösung ausfallende Niederschlag zeigt mikrokrystallinische Structur und bildet sich in so reichlichen Mengen, dass es nicht uninteressant erschien, auf eine nähere Untersuchung desselben einzugehen, zumal ich ein Verfahren gefunden habe, nach welchem sich dieses Product in quantitativen Ausbeuten und in schön krystallisirtem Zustande darstellen lässt.

Das Trimethylphloroglucin, welches ich zu meinen Versuchen verwendet habe, wurde in der von Weidel und Wenzel beschriebenen Weise aus Triamidomesitylen durch Hydrolyse gewonnen und in völlig gereinigtem Zustande

[1] Monatshefte für Chemie, 19.

[2] Annalen der Chemie. 302. 184.

(Schmelzpunkt 184° C.) verwendet. Ich will nun gleich das Recept angeben, nach welchem ich die Darstellung und Reinigung dieses neuen Körpers vorgenommen habe.

In die Lösung von je 10 *g* Trimethylphloroglucin in 200 cm^3 95procentigem Alkohol wird unter fortwährendem Umrühren eine wässerige Lösung von Eisenchlorid,[1] welche in 1 cm^3 0·1773 *g* enthält, in der Kälte langsam einfliessen gelassen. Dabei färbt sich die Flüssigkeit intensiv dunkelblauviolett, ohne dass Gasentwicklung oder Erwärmung eintreten würden. Die Zugabe des Eisenchlorids wird so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene, mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von Eisenchlorid keine Farbenreaction mehr zeigt. Dies ist ein Beweis dafür, dass eine völlige Veränderung des Trimethylphloroglucins eingetreten ist. Um dieses Stadium zu erreichen, waren 47·5 cm^3 der Lösung, beziehungsweise 9·5 *g* Eisenchlorid erforderlich.

Nach zwölfstündigem Stehen hat sich eine reichliche Menge eines deutlich krystallinischen Körpers (*A*) abgeschieden, der nach dem Entfernen der braungelb gefärbten Flüssigkeit (*B*) von fast rein weisser Farbe ist. Die mit *B* bezeichneten Filtrate trüben sich nach Zusatz eines gleichen Volumen Wassers und scheiden nach einiger Zeit neuerlich erhebliche Quantitäten der Substanz (*A*) ab. Die letzten Mengen derselben, die in den Mutterlaugen bleiben, können durch Abdestilliren der Lösung in partiellem Vacuum zunächst in Form harziger Massen abgeschieden werden, welche zweckmässig wegen ihrer minderen Reinheit besonders verarbeitet werden.

Die Ausscheidungen (*A*) werden zunächst mit kaltem Wasser gewaschen, bis eine Probe des Ablaufenden mit Schwefelammonium keine Verfärbung erleidet, und hierauf nach dem Trocknen in absolutem Äthylalkohol in der Siedehitze gelöst. Da die Substanz in Alkohol sehr schwer löslich ist, so fällt dieselbe aus der alkoholischen Lösung beim Abkühlen fast vollständig in Form kleiner, farbloser Krystallprismen aus.

---

[1] Ich habe sublimirtes Eisenchlorid verwendet, da die Lösung keine freie Säure enthalten darf.

Die früher erwähnten unreinen, harzigen Ausscheidungen der Substanz (*A*) müssen zu ihrer Reinigung vorerst in verdünnter Kalilauge aufgelöst werden, um das hartnäckig anhängende Eisen zu entfernen. Die alkalische Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Substanz wieder ab, welche nunmehr nach dem Waschen wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird.

Die nach dem beschriebenen Verfahren gewonnene Verbindung, deren Constitution sich einstweilen nicht feststellen liess, will ich mit dem Namen

Cedron[1]

bezeichnen. Das Cedron stellt ein Aggregat von glanzlosen, rein weissen, feinen Krystallprismen dar, die in Wasser vollständig unlöslich und von den gewöhnlichen Solventien nur in der Siedetemperatur in geringer Menge aufgenommen werden. Leicht ist das Cedron in verdünntem Ammoniak, in Kalilauge und Natriumcarbonat löslich. Diese Lösungen scheiden nach Zusatz einer Säure wieder die Substanz ab. Der Schmelzpunkt des wiederholt umkrystallisirten Cedrons liegt bei 305° C. (uncorr.); dabei tritt Verfärbung und Gasentwicklung ein. Weder die alkoholische Lösung des Cedrons, noch die Lösung des Kalisalzes gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine Farbenreaction.

Versetzt man eine alkalische Lösung von Phenolphtaleïn mit einer Lösung der Substanz, so tritt Entfärbung ein; demnach zeigt das Cedron saure Reaction.

Für die Analyse habe ich die Substanz bei 100° zur Gewichtsconstanz gebracht und habe folgende Resultate erhalten:

I. 0·2260 *g* Substanz gaben 0·5212 *g* Kohlensäure und 0·1220 *g* Wasser.
II. 0·2010 » » 0·4648 » » 0·1093 »

[1] Ich habe den Namen Cedron gewählt, weil die Verbindung, wie ich später beschreiben werde, die Eigenschaft hat, bei Behandlung mit Jodwasserstoff eine angenehm nach Cedernholz riechende Substanz zu bilden.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
C	62·89	63·02
H	5·99	6·04

Aus diesen Zahlen rechnen sich die Formeln $C_{16}H_{18}O_6$ oder $C_{14}H_{16}O_5$. Die Formeln verlangen:

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden im Mittel
	$C_{16}H_{18}O_6$	$C_{14}H_{16}O_5$	
C	62·74	63·63	62·96
H	5·87	6·06	6·01

Obwohl die Moleculargewichtsbestimmung mit der Formel $C_{14}H_{16}O_6$ in besserer Übereinstimmung steht, habe ich mich doch für die Formel $C_{16}H_{18}O_6$ entschieden, da die Zusammensetzung der Derivate nur mit dieser in Einklang zu bringen waren.

Da das Cedron in den meisten Lösungsmitteln zu schwer löslich ist, konnte ich das Moleculargewicht durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung einer Lösung nicht ermitteln. Ich habe daher versucht, mit Hilfe der kryoskopischen Methode die Moleculargrösse festzustellen und fand, dass nur Resorcin jene Quantitäten aufzulösen vermag, die eine Bestimmung ermöglichen. Dieselbe ergab folgende Resultate:

Gramm des Lösungsmittels	Gramm der Substanz	Gramm der Substanz auf 100 Th. berechnet	Depression	K.	Moleculargewicht	
					gefunden	berechnet
						für $C_{16}H_{18}O_6$
24·565	0·2144	0·8727	0°23	68[1]	258	306
						für $C_{14}H_{16}O_5$
24·565	0·3063	1·2468	0°32		265·2	264

[1] Blumenfeld, Monatshefte für Chemie, *16*, 711.

Bei Zugrundelegung der Formel $C_{16}H_{18}O_6$ würde die Bildung des Cedrons aus dem Trimethylphloroglucin möglicherweise nach den Gleichungen:

$$2\,C_9H_{12}O_3 + 2\,FeCl_3 = \underbrace{C_{16}H_{18}O_6}_{\text{Cedron}} + 2\,CH_3Cl + 2\,FeCl_2$$

oder

$$2\,C_9H_{12}O_3 + 2\,FeCl_3 + 2\,H_2O = C_{16}H_{18}O_6 + 2\,HCl + 2\,CH_3OH + 2\,FeCl_2$$

vor sich gehen. Thatsächlich stimmt hiefür der Verbrauch an Eisenchlorid, denn für 10 *g* Phloroglucin würden nach den Gleichungen 9·5 *g* erforderlich sein, welche Menge in den verbrauchten 47·5 cm^3 wirklich enthalten war. Ich habe mich bemüht, die Bildung des Chlormethyls auf experimentellem Wege festzustellen; es gelang mir aber nicht, aus der verdünnten alkoholischen Lösung (*B*) die Abscheidung desselben vorzunehmen. Ebensowenig gelang der Nachweis von Methylalkohol wohl in Folge des Umstandes, dass derselbe neben einer verhältnissmässig grossen Menge von Äthylalkohol (200 cm^3) in der Flüssigkeit vorhanden war und durch Fractioniren eine Trennung daher nicht herbeigeführt werden konnte. Destillirt man die Flüssigkeit (*B*) so lange unter wiederholtem Wasserzusatz, bis das Übergehende nicht mehr sauer reagirt, so kann man in dem Destillate weder Essig- noch Ameisen-, sondern nur namhafte Quantitäten von Salzsäure nachweisen.

Die Annahme der Abspaltung von Methylgruppen aus Trimethylphloroglucin, die ich bei der Bildung des Cedrons annehmen muss, scheint auch durch die Resultate, welche Böhm bei der Untersuchung der Filixsäure[1] erhalten hat, bis zu einem gewissen Grade gerechtfertigt. Böhm erhielt bei längerer Einwirkung von Zink auf die alkalische Lösung von Filixsäure neben Phloroglucin die Homologen desselben, welche Substanzen nebeneinander mit Rücksicht auf die Moleculargrösse in der Filixsäure nicht präformirt sein können und demnach

[1] L. c. Böhm, 190.

wohl nur aus dem primärgebildeten Trimethylphloroglucin durch Abspaltung der Methylgruppen entstanden sind.

Die Formel $C_{16}H_{18}O_6$ wird durch eine Reihe von Verbindungen, die ich dargestellt habe, bestätigt.

Kaliumverbindung. Übergiesst man die feingepulverte Substanz mit einer verdünnten Kaliumhydroxydlösung 1 : 20, so tritt in der Kälte Lösung ein und scheidet die Flüssigkeit bei längerem Stehen im Vacuum glänzende, schwach gefärbte Tafeln ab, die rhomboëdrischen Habitus zu besitzen scheinen. Nachdem eine Vermehrung der Krystalle nicht mehr eintrat, wurden dieselben von der Mutterlauge abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser konnte die Kaliumverbindung in völlig farblosen, gut ausgebildeten, wasserhältigen Krystallen erhalten werden, die beim Liegen an der Luft sehr rasch opak werden.

Für die Analyse habe ich die Substanz längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen, wobei sie ihr Krystallwasser abgibt. Für die Verbrennung wurde die Substanz mit chromsaurem Kali und Bleichromat gemischt. Die Resultate der Analysen waren:

I. 0·2050 *g* Substanz gaben 0·3470 *g* Kohlensäure und 0·0663 *g* Wasser.
II. 0·2568 » » 0·4331 » » 0·0888 »
III. 0·1646 » » 0·1022 schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_{15}O_6K_3$
	I.	II.	III.	
C	46·16	45·99	—	45·71
H	3·59	3·84	—	3·59
K	—	—	27·83	27·85

Die lufttrockene Substanz enthält 6 Moleküle Krystallwasser, wie die vorgenommene Bestimmung zeigt.

0·2324 *g* Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0·0475 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_6K_3+6H_2O$
20·44	20·45

Im Cedron ist ein Wasserstoffatom durch Methyl vertretbar und man kann durch

Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat

sehr leicht den Methyläther gewinnen. Zu diesem Ende wurden je 5*g* der Substanz in 50*g* absoluten Methylalkohol, in welchem 1 *g* metallisches Natrium vorher aufgelöst war, eingetragen. Durch schwaches Erwärmen löst sich die Substanz und nunmehr wird der Lösung 30*g* Jodmethyl zugegeben. Bei längerem Erhitzen im Wasserbade scheidet sich eine erhebliche Menge Jodnatrium ab und die Flüssigkeit nimmt endlich neutrale Reaction an. Nun wird der Alkohol und das überschüssige Jodmethyl abdestillirt, der Rückstand im Wasser aufgenommen und mit Salzsäure so lange versetzt, als die Abscheidung einer unlöslichen Substanz erfolgt. Der Methyläther ist im Wasser so gut wie unlöslich und kann daher durch Waschen von dem anhaftenden Jodnatrium getrennt werden. Zur weiteren Reinigung wurde die getrocknete Masse in siedendem Methylalkohol gelöst. Bei allmäligem Abdunsten scheiden sich aus der Flüssigkeit reichliche Mengen fast weisser, nadelförmiger Krystalle ab, die nach dem wiederholten Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 298° C. (uncorr.) besitzen; bei dieser Temperatur wird die Substanz braun und zersetzt sich unter lebhafter Gasentwicklung. Der Methyläther ist auch in Essigsäure und Benzol in der Wärme löslich, auch wird derselbe von verdünnten Laugen sehr leicht aufgenommen.

Die Analyse, vor Allem die Methoxylbestimmung zeigt, dass die Substanz nach der Formel $C_{16}H_{17}(CH_3)O_6$ zusammengesetzt ist.

I. 0·2049 *g* Substanz gaben 0·4770 *g* Kohlensäure und 0·1120 *g* Wasser.
II. 0·2515 » » 0·590 » » 0·1365 »
III. 0·2220 » » 0·5167 » » 0·1209 »

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_{17}(CH_3)O_6$
	I.	II.	III.	
C	63·58	63·97	63·47	63·75
H	6·07	6·03	6·05	6·25

Die Methoxylbestimmung, die ich nach der Methode von Zeisel vorgenommen habe, ergab folgende Resultate:

I. 0·2038 *g* Substanz gaben 0·182 *g* Jodsilber, das entspricht 0·024 *g* Methoxyl.

II. 0·2221 *g* Substanz gaben 0·185 *g* Jodsilber, das entspricht 0·0244 *g* Methoxyl.

III. 0·2070 *g* Substanz gaben 0·169 *g* Jodsilber, das entspricht 0·02229 *g* Methoxyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_{17}(CH_3)O_6$
	I.	II.	III.	
OCH_3	11·78	10·89	10·77	9·67

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Essigsäureanhydrid wirkt auf das Cedron nicht ein, die Bildung eines Acetylproductes erfolgt nur bei gleichzeitiger Gegenwart von entwässertem Natriumacetat.

Die Darstellung wurde in folgender Weise vorgenommen: 5 *g* der bei 100° getrockneten feingepulverten Muttersubstanz wurden mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und 5 *g* Natriumacetat während zwei Stunden auf 150° erhitzt. Der nach dem Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids im partiellen Vacuum hinterbliebene Rückstand wird in Wasser eingetragen, wodurch die Abscheidung einer röthlichgelbgefärbten, krystallinischen Masse eintritt. Nach dem Waschen und Trocknen wird dieselbe in Essigäther gelöst. Die von unlöslichen Flocken durch Filtration getrennte Lösung scheidet schon nach einigen Stunden beim Stehen im Vacuumexsiccator kleine, glänzende, fast weisse Prismen ab, die nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt von 260° C. (uncorr.) zeigen. Das Acetylproduct ist weder in kaltem, noch in heissem Wasser löslich und wird nur von Essigäther und Essigsäureanhydrid leicht aufgenommen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz zeigt, dass dieselbe nach der Formel $C_{16}H_{17}(C_2H_3O)O_6$ zusammengesetzt ist.

I. 0·209 *g* Substanz gaben 0·4786 *g* Kohlensäure und 0·1150 *g* Wasser.
II. 0·2314 » » 0·5291 » » 0·1254 »

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{17}(C_2H_3O)O_6$
	I.	II.	
C	62·44	62·35	62·07
H	6·13	6·00	5·74

Die Acetylbestimmung, welche ich nach der Methode Wenzel ausgeführt habe, beweist, dass die Verbindung als Monoacetylproduct anzusprechen ist.

I. 0·2427 *g* Substanz verbrauchten nach dem Verseifen 7·1 *cm*³ $^1/_{10}$-Normalkalilauge, das entspricht 0·03053 *g* Acetyl.
II. 0·2638 *g* Substanz verbrauchten nach dem Verseifen 7·8 *cm*³ $^1/_{10}$-Normalkalilauge, das entspricht 0·03354 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{17}(C_2H_3O)O_6$
	I.	II.	
C_2H_3O	12·58	12·72	12·35

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass Cedron drei Hydroxylgruppen enthält, und zwar lässt sich der Wasserstoff der einen Hydroxylpruppe durch Methyl, respective durch Acetyl ersetzen. Ich habe mich weiterhin bemüht, die Form, in welcher die übrigen drei Sauerstoffe vorhanden sind, zu bestimmen und zunächst versucht, durch Einwirkung von Phenylhydrazin ein Hydrazon darzustellen. Dabei hat es sich gezeigt, dass Phenylhydrazin bei den verschiedenen Bedingungen ohne Einwirkung auf die Substanz ist. Es scheint demnach, dass Carbonylgruppen in der Substanz nicht präformirt sind.

Die weiteren Versuche, die ich ausgeführt habe, um die Constitution des Cedrons aufzuklären, haben beweisende Resultate einstweilen nicht ergeben, dürften jedoch zeigen, dass das Cedron kaum mehr als ein Benzolabkömmling zu betrachten ist, und will ich im Folgenden die Ergebnisse dieser Versuche beschreiben.

Einwirkung von schmelzendem Ätzkali.

Beim Verschmelzen der Substanz mit der fünffachen Menge Ätzkali färbt sich die Masse allmälig dunkel, nimmt vorübergehend eine braunschwarze Färbung an und entwickelt reichliche Mengen von Wasserstoff. So wie sich die Gasentwicklung mässigt, nimmt auch die Schmelze eine hellere Farbe an. Unterbricht man nun die Reaction, so kann man aus der in Wasser gelösten, mit Schwefelsäure angesäuerten Masse mit Äther eine kleine Menge einer Substanz extrahiren, die beim Abdunsten jedoch keine krystallinische Ausscheidung liefert. Phloroglucin war nicht nachzuweisen. Die wässerige Flüssigkeit liefert beim Abdestilliren ein saures Destillat, das mit Silberoxyd neutralisirt, beim Eindampfen ein krystallinisches Salz abschied.

Die Silberbestimmung in demselben ergab:

0·244 *g* Substanz gaben 0·1388 *g* Silber.

In 100 Theilen:

Ag ..... 56·88.

Dieser Silbergehalt scheint darauf hinzuweisen, dass das Product ein Gemisch von essigsaurem und buttersaurem Silber darstellt (essigsaures Silber verlangt 64·3, buttersaures 55·99% Silber).

Das Cedron wird demnach bei der Einwirkung von schmelzendem Ätzkali unter Bildung geringer Quantitäten von Fettsäuren total verbrannt.

Ebenso resultatlos wie die Kalischmelze verlief auch die

Einwirkung von Kaliumpermanganat.

Trägt man in die alkalische Lösung des Cedrons Kaliumpermanganat unter Erwärmen ein, so findet fast momentan die Abscheidung von Mangansuperoxyd statt. Filtrirt man, nachdem ein weiterer Verbrauch des Oxydationsmittels nicht stattfindet, die alkalische Flüssigkeit, so erhält man eine farblose Lösung, in welcher nicht einmal Oxalsäure aufzufinden war. Auch der abgeschiedene Braunstein enthält nicht die geringsten Spuren von organischen Substanzen. Die Verbindung wird dem-

nach durch das Oxydationsmittel total verbrannt. Ebenso verlauft die Einwirkung des Kaliumpermanganats und der Chromsäure in saurer Lösung.

Ein charakteristisches Zersetzungsproduct konnte ich durch die

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure

erhalten. Erhitzt man je 1 *g* Cedron mit der zehnfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure im Einschmelzrohr auf 160° während 4—5 Stunden, so beobachtet man beim Abkühlen der Röhren, dass eine reichliche Jodabscheidung stattgefunden hat und eine dickige, braungefärbte, ölige Masse entstanden ist. Beim Öffnen der Röhren zeigte es sich, dass gasige Zersetzungsproducte nicht entstanden sind. Den Röhreninhalt habe ich mit schwefliger Säure behufs Entfernung des Jods versetzt und habe die Flüssigkeit mit Äther extrahirt. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterliessen beim Abdunsten eine zähflüssige, neutral reagirende Masse, die noch kleine Mengen von Jod enthielt. Ich habe deswegen das Product in Wasser vertheilt, mit etwas Natriumamalgam geschüttelt und die Lösung neuerdings mit Äther extrahirt. Nach dem Abdunsten kann eine farblose, syrupöse Masse erhalten werden, die sich nach dem Trocknen im Vacuum, ohne Zersetzung zu erleiden, destilliren lässt und nach einigen Wochen krystallinisch erstarrt. Sie siedet bei dem Druck von 16 *mm* zwischen 201° bis 203° C., ist in Wasser, verdünnter Kalilösung in der Hitze nur in sehr kleinen Mengen löslich und besitzt einen Geruch, der an den des Cedernholzes lebhaft erinnert. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction.

Die Verbrennung ergab Werthe, aus welchen sich die Formel $C_8H_{12}O_3$ ableiten liess, welche jedoch mit Rücksicht auf den hohen Siedepunkt der Substanz wohl verdoppelt werden müsste, so dass die Entstehung der Verbindung sich durch die Gleichung

$$\underbrace{C_{16}H_{18}O_6}_{\text{Cedron}} + 14\,HJ = C_{16}H_{24}O_2 + 4\,H_2O + 14\,J$$

ausdrücken lässt.

0·2604 *g* Substanz gaben 0·738 *g* Kohlensäure und 0·2352 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{12}O$
C	77·29	77·41
H	10·03	9·62

Über Reactionen dieses Reductionsproductes konnte ich einstweilen nichts ermitteln, da die Menge der mir zur Verfügung stehenden Substanz zu gering war. Jedenfalls glaube ich annehmen zu können, dass der Verbindung ein ketonartiger Charakter zuzuschreiben ist.

Destillation mit Zinkstaub.

Unterwirft man ein Gemenge von 1 Theil Cedron und 50 Theilen Zinkstaub der trockenen Destillation, so treten reichliche Mengen nicht condensirbarer Dämpfe auf und gleichzeitig destillirt ein dunkelgefärbtes Öl, welches auch beim Stehen in der Kälte nicht krystallisirt. Aus diesem Öl kann man nach dem Waschen mit Kalilauge ein Product gewinnen, welches nach wiederholter Rectification völlig farblos ist und einen Geruch besitzt, der dem Mesityloxid gleicht. Das Öl zeigt auch den Siedepunkt von 132° C., der dem Mesityloxyd eigen ist, gab aber bei der Analyse Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_6H_{10}O$ berechneten nicht übereinstimmten.

0·1926 *g* Substanz gaben 0·4825 *g* Kohlensäure und 0·1678 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O$
C	68·32	73·46
H	9·67	10·20

Neben diesem bei 132° siedenden Producte haben sich noch eine Reihe anderer harziger Zersetzungsproducte gebildet,

so dass auch aus dem Zerfall bei der Destillation mit Zinkstaub auf die Constitution des Cedrons kein Rückschluss zu ziehen ist.

Es obliegt mir noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, für die Liebenswürdigkeit zu danken, mit der er mich in der Ausführung meiner Versuche mit Rath und That unterstützte.

Volumenometrische Bestimmung des specifischen Gewichtes von Yttrium, Zirkonium und Erbium

von

Dr. **Stefan Meyer.**

Aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(**Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1899.**)

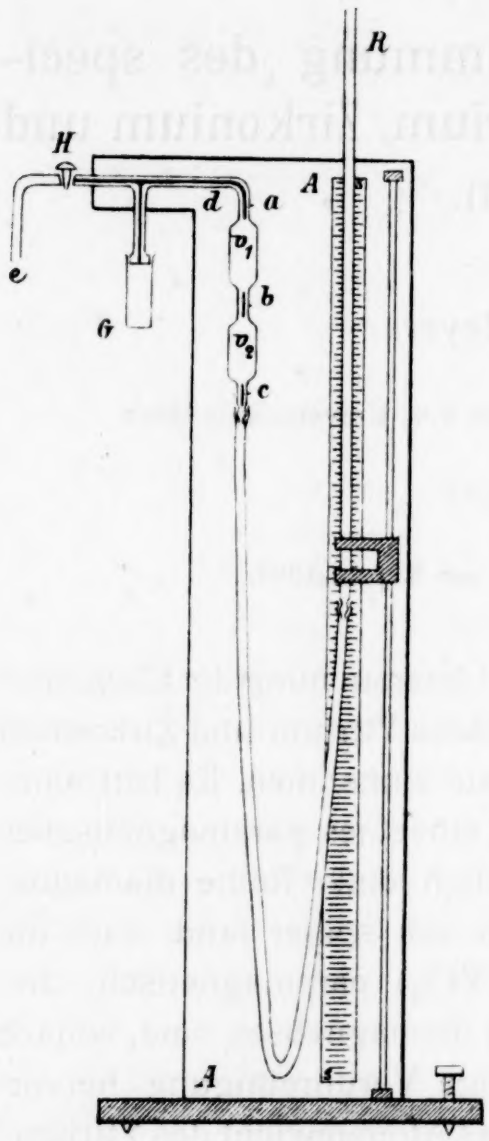
Gelegentlich der magnetischen Untersuchung der Elemente[1] war mir die Stellung aufgefallen, welche Yttrium und Zirkonium im periodischen System der Elemente einnehmen. Es tritt nämlich hier der einzige Fall auf, wo ein einzelnes paramagnetisches Element (Y) eingeschlossen zwischen einer Reihe diamagnetischer steht, und da einerseits, wie ich später fand, auch die Verbindungen des Y (Y_2O_3 und YCl_3) paramagnetisch, diejenigen des Zr (ZrO_2 und $Zr(NO_3)_4$) diamagnetisch sind, sonach diese Stellung nicht durch zufällige Verunreinigung hervorgerufen sein kann, und anderseits das Atomgewicht des Yttrium[2] noch nicht völlig sicher zu stehen scheint, handelte es sich mir darum, eine weitere Constante zu bestimmen, welche die Stellung im periodischen System der Elemente charakterisirt. Hiezu eignet sich besonders die Dichte, beziehungsweise das daraus berechenbare Atomvolumen, da durch geringe Beimengungen fremder Stoffe diese Grösse nur wenig verändert wird.

---

[1] Diese Sitzungsber., 108, II.a, S. 171.

[2] Vergl. z. B. Schutzenberger und Boudouard, Compt. rend., 123, p. 782.

Angaben über das specifische Gewicht des Y liegen nicht vor und die Bestimmung im Pyknometer war für dieses Pulver dadurch, dass die üblichen Hilfsflüssigkeiten dasselbe angreifen und die Substanz auch nicht verunreinigt werden durfte, ausgeschlossen.



Ich habe mich daher eines Volumenometers bedient, das im Principe denjenigen gleicht, wie sie früher schon vielfach beschrieben worden sind,[1] in der Detailausführung aber meines Erachtens für die Dichtebestimmung von Pulvern, von denen nur geringe Quantitäten zur Verfügung stehen, einige Vorzüge — Vermeidung der Umfüllung der Substanz und Controle durch doppelte Messung — aufweist, weshalb ich dasselbe kurz beschreiben will.

Auf dem 1 *m* hohen Brette *AA* ist ein Apparat, ähnlich denjenigen, wie sie zur Demonstration des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes verwendet werden, angebracht. Das Volumen *v* zwischen den Marken *a* und *c*, das dazu bestimmt ist, bei der Messung das ursprüngliche Volumen zwischen dem gut schliessenden Glashahn *H* und *a* zu vermehren, zerfällt durch die Marke *b* in zwei nahezu gleiche Theile v_1 und v_2. Das cylindrische Gefässchen *G*, welches dazu dient, die zu untersuchende Substanz aufzunehmen, ist an dem T-Fortsatz der Capillare *d* eingeschliffen und lässt sich

[1] Say, Gilb. Ann., 2, p. 230; Regnault, Pogg. Ann., 66, S. 445; Kopp, Lieb. Ann., 35; Rüdorff, Wied. Ann., 6, S. 288; Paalzow, Wied. Ann., 13, S. 332; W. W. Haldane Gee und A. Harden, Wied. Beibl., 18, S. 695; G. J. W. Bremer, Wied. Beibl., 1899 (letztere Arbeit mir leider nicht im Originale zugänglich) u. A.

nach der Füllung mit dem Pulver und Abwägung desselben unmittelbar ansetzen.[1] Hiedurch ist jede Umfüllung der Substanz zwischen der Gewichts- und Volumenbestimmung vermieden.

Das Ende *e* führt durch Schlauchverbindung zu einer rückwärts am Brette befindlichen Trockenvorlage.

Die Dimensionen waren die folgenden:

$$v_1 = 0{\cdot}9913\ cm^3 \qquad v_2 = 1{\cdot}0764\ cm^3.$$

Der Innendurchmesser des Rohres R über der Spiegelscala *ss* betrug $0{\cdot}8\ cm$.

Das Volumen V zwischen H und a, das zur Erzielung günstiger Druckdifferenzen von ähnlicher Grösse sein soll wie v, lässt sich dann, wenn P der herrschende Luftdruck ist, aus den Gleichungen

$$PV = P_1(V+v_1)$$
$$PV = P_2(V+v_1+v_2)$$

und eventuell noch

$$P(V+v_1) = P_3(V+v_1+v_2)$$

in mehrfacher Weise bestimmen, wobei die Resultate gleichzeitig einen Maassstab für die richtige (durch Auswägen mit Quecksilber erfolgte) Bestimmung von v_1 und v_2 liefern, beziehungsweise eine Correctur hiefür ermöglichen.

So erhielt ich im Mittel aus einer grösseren Zahl von Beobachtungen $V = 2{\cdot}110\ cm^3$.

Nun wurde das Gläschen abgenommen, Yttriumpulver, das von Merck bezogen war, eingefüllt und nachdem dasselbe abgewogen worden war, wieder angesetzt. Das dann gefundene Volumen V' ergab im Mittel $1{\cdot}976\ cm^3$, $V - V' = 0{\cdot}134\ cm^3$.

Das Gewicht des Y-Pulvers war $0{\cdot}5091\ g$.

Daraus ergibt sich bei 15° C. die Dichte γ zu $3{\cdot}80$ und unter Zugrundelegung des Atomgewichtes 89 das Atomvolumen $\mathfrak{a} = 23{\cdot}6$.

---

[1] Zeigt es sich, dass der Abschluss nicht vollständig luftdicht ist, so kann man durch Auftropfen von ein wenig geschmolzenem Paraffin leicht Abhilfe schaffen. Einfetten der Schliffstelle ist, wenn die Substanz nicht verunreinigt werden soll, nicht gestattet.

Ähnlich ergab sich für Zirkonium das specifische Gewicht $\gamma = 4 \cdot 08$ in genügender Übereinstimmung mit der Angabe von Troost (4·15).

Für das Atomgewicht 90·6 folgt daraus $a = 22 \cdot 2$.

Dem specifischen Gewichte und dem hieraus berechneten Atomvolumen nach passt also das Y völlig an die Stelle, wo es derzeit im periodischen Systeme Platz gefunden hat, und es wird dadurch der Schluss nahegelegt, dass sein abnormes magnetisches Verhalten durch Beimengung eines bekannten oder noch unbekannten Elementes aus der Gruppe mit dem Atomgewicht zwischen 140 und 180 hervorgerufen wird.[1]

Auch für das Erbium liegen bezüglich der Dichte noch keine bestimmten Angaben vor. Ich habe daher von Merck bezogenes metallisches Pulver gleichfalls der Messung unterzogen und erhielt bei 15° C.

$$\gamma = 4 \cdot 77 \text{ und } a = 34 \cdot 9,$$

wenn das Atomgewicht 166 angenommen wird.

Aus den Zusammenstellungen nach dem specifischen Gewichte oder nach dem Atomvolumen wäre dem Er sonach der Platz unter dem Lanthan (bei horizontaler Anordnung) anzuweisen, was mit seiner ausserordentlich hohen Magnetisirungszahl nicht ganz im Einklange steht, wenn man nicht auch hier annehmen will, dass das benützte Materiale ein Gemenge verwandter Elemente sei, deren Atomgewicht zwischen den oben angegebenen Grenzen liegen müsste, wofür auch die chemischen Verhältnisse zu sprechen scheinen.[2]

---

[1] Die eben bekannt gewordene Nachricht, dass Crookes aus dem Yttrium ein Element »Victorium« isolirt habe, bedarf noch der Bestätigung. Victorium müsste stark paramagnetisch sein.

[2] Vergl. Dammer, Handbuch der anorg. Chemie, III, S. 44.

Magnetisirungszahlen anorganischer Verbindungen

von

Dr. **Stefan Meyer.**

Aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1899.)

Nachdem ich vor Kurzem einen grossen Theil der Susceptibilitätscoëfficienten der Elemente bestimmt habe,[1] habe ich nun in gleicher Weise mittelst der Wage eine Reihe anorganischer Verbindungen in Pulverform untersucht, wobei wieder Quecksilber als Bezugssubstanz diente.

Die angewandte Methode ist freilich nur vollständig richtig, solange die Substanzen, welche im Gläschen in das Feld hereinhängen, selbst schwach magnetisch sind und die magnetische Kraftlinienvertheilung nicht wesentlich alteriren. Bei stärker magnetischen Körpern wird das Feld wohl etwas geändert, ich habe aber dennoch bei einigen Substanzen, wie den Verbindungen von Erbium, Gadolinium etc. dieselbe Anordnung beibehalten, in der Überzeugung, dass die eventuellen uncontrolirbaren Verunreinigungen der Substanzen von weit grösserem Einflusse sein können, als die durch die Versuchsanordnung bedingten Fehler.

Die Susceptibilitätscoëfficienten der stark paramagnetischen Verbindungen machen sonach bezüglich ihrer absoluten Grösse keinen Anspruch auf völlige Genauigkeit, doch genügen eben

[1] Diese Sitzungsber., 108 (II. a), S. 171.

bei diesen Substanzen die Werthe auch ohne diese Exactheit, um ein deutliches Bild ihres magnetischen Wesens zu erhalten.

Bei der Auswahl des Versuchsmateriales habe ich in erster Linie die Oxyde, Sulfide und Halogenverbindungen, d. h. Verbindungen aus bloss je zwei Componenten, berücksichtigt, dann aber auch complicirtere Salze untersucht. Dieselben wurden zum Theil von Merck, Darmstadt, bezogen, theils mir freundlichst von den Herren Prof. F. Exner, Wien, Prof. G. Goldschmiedt, Prag und Prof. M. Bamberger, Wien überlassen. Einige besonders reine Präparate aus der Gruppe der seltenen Erden verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. B. Brauner, Prag, einige Kupferverbindungen Herrn E. Murmann, Wien. In der Zusammenstellung bedeuten in der letzten Rubrik die Anfangsbuchstaben M., E., G., B., Br. und Mu. die Acquisitionsart.

Die folgenden Tabellen enthalten zunächst das gesammte gewonnene Materiale nach den Elementen, aufsteigend mit dem Atomgewicht, geordnet. In denselben bedeutet μ das Moleculargewicht, g die zur Verwendung gelangte Gewichtsmenge Substanz in Grammen, a die Anzahl von Grammen, die bei gleicher Raumerfüllung auf 1000 cm^3 kämen, gm die Zahl der Grammmoleküle im Liter; ferners ist p der direct an der Wage abgelesene Zug in Grammen, $\varkappa$ die Magnetisirungszahl, k der Molecularmagnetismus für 1 gm im Liter, beide letzteren Werthe in absoluten Einheiten, und t die Versuchstemperatur.

Die Feldstärke betrug in allen Fällen rund 10.000 [C. G. S.].

Bei Stickstoff, Sauerstoff und den Halogenen sind die Verbindungen nicht unter diesen Elementen, sondern vertheilt bei den zweiten Bestandtheilen eingetragen.

Beifügung eines Sternes * zur Formel besagt, dass die Substanz vor der Messung über Schwefelsäure getrocknet wurde, zwei Sterne ** bedeuten, dass die Verbindung in Form kleiner Kryställchen vorlag. Ein Fragezeichen deutet an, dass vermuthlich Verunreinigungen das Resultat beeinflusst haben.

Substanz	μ	g	a	gm	p	$\varkappa.10^6$	$k.10^6$	t	Acquisition
Li_2O	20·1	0·795	753	37·5	−0·0120	−0·350	−0·0093	20°	M.
$LiCl$ *	42·5	1·020	973	22·6	−0·0154	−0·449	−0·020	17	B.
Li_2CO_3	74·0	0·817	788	10·7	−0 0069	−0·230	−0·022	15	E.
		0·519	494	6·7	−0·0041	−0·119	−0·018	16	G.
Li_2SO_4 *	110 1	1·430	1362	12·4	−0·0164	−0·478	−0·039	15	G.
$Li_2SO_4 + H_2O$ **	128·2	1·053	1005	7·8	−0·0114	−0·338	−0·043	17	M.
$LiNO_3$	69·1	1·046	991	14·3	−0·0135	−0·367	−0·0256	19	B.
BeO	25·1	0·242	230	9·2	±0	±0	±0	16	G.
BeO_2H_2	43·1	0·334	318	7·4	±0	±0	±0	16	G.
$BeCl_2$	79 8	1·020	983	12·3	−0·014	−0·463	−0 038	17	M.
$BeCO_3$ (?)	69·1	0·375	357	5·2	+0·0031	+0·090	+0·017	16	G.
$BeCO_3 . 2BeO$	119·3	0·207	197	1·7	−0·0020	−0·058	−0·035	15	E.[1]
$BeSO_4$ *	105·2	0·9475	906	8·61	−0·0108	− 0 326	−0·038	18	M.
$BeSO_4 + 4H_2O$ **	177·2	0·815	780	4·4	−0·010	−0·314	−0·071	17	M.

[1] Besonders rein, stammt von L. F. Nilson und trägt die Notiz: Gereinigt von Krüss.

Substanz	μ	g	a	gm	p	$\varkappa.10^6$	$k.10^6$	t	Acquisition
B_2O_3	70	1·026	977	14·0	−0·014	−0·418	−0·030	14	G.
B_4Al_2 (?)	98·2	0·776	740	7·5	+0·218	+6·4	+0·86	15	G.
BN	25	0·202	400	16	±0	±0	±0	15	G.
$B(OH)_3$ *	62	0·746	710	11·5	−0·010	−0·293	−0·026	16	B.
NaOH *	40·1	1·002	954	23·8	−0·0155	−0·451	−0·019	17	B.
NaFl	42·1	1·415	1285	30·5	−0·015	−0·502	−0·017	21	M.
NaCl **	58·5	1·346	1288	22·0	−0·0174	−0·521	−0·024	19	B.
NaBr **	103	1·424	1356	13·2	−0·0174	−0·506	−0·038	18	B.
NaJ **	150	1·934	1833	12·2	−0·0196	−0·572	−0·047	21	M.
Na_2CO_3	106·1	0·748	716	6·8	−0·0044	−0·132	−0·020	17	M.
$Na_2CO_3+10H_2O$ **	286·3	0·946	905	3·2	−0·014	−0·420	−0·133	17	M.
MgO	40·4	0·288	274	6·8	−0·0018	−0·055	−0·008	17	B.
$MgCl_2$	95·3	0·9545	913	9·6	−0·014	−0·420	−0·044	18	M.
$MgCl_2+6H_2O$ **	203·3	0·8015	766	3·8	−0·0115	−0·347	−0·092	18	M.
$MgBr_2$ **	184·3	1·050	995	5·4	−0·0154	−0·449	−0·083	20	M.
$MgCO_3$	84·4	0·997	950	11·3	−0·013	−0·381	−0·034	15	G.

$MgSO_4$	120·4	0·987	944	7·8	—0·0110	—0·340	—0·043	18	M.
$MgSO_4+7H_2O$ **	246·5	0·879	840	3·4	—0·010	—0·303	—0·089	20	M
Al_2O_3	102·2	0·743	708	6·9	—0·0095	—0·279	—0·040	14	M.
$AlCl_3$ *	133·2	0·9093	876	6·6	—0·0126	—0·416	—0·063	19	E.
$AlBr_3$	257·0	1·232	1168	4·54	—0·010	—0·289	—0·064	19	M.
Al_2B_4 ** (?)	98·2	0·776	740	7·5	+0·218	+6·4	+0·86	15	G.
$Al_2(SO_4)_3$	342·5	0·989	946	2·8	—0·012	—0·361	—0·130	18	M.
SiO_2 [1]	60·3	0·0748	72	1·2	—0·0004	—0·012	—0·01	15	G.
SiO_2 [2]	60·3	1·302	1254	20·8	—0·0012	—0·086	—0·004	15	
SiCu (?)	91·5	0·795	766	8·4	+0·0451	+1·492	+0·178	15	M.
P_2Cu_3	252·8	1·341	2680	10·6	—0·010	—0·50	—0·047	18	Mu.
P_2O_5 [3]	142	0·4359	415	2·9	—0·0051	—0·149	—0·051	18	B.

[1] Künstlich.

[2] Natürlich.

[3] Hier, wie bei einigen anderen hygroskopischen Substanzen, wurde das Gläschen mit einem kleinen Korke zugestopselt und bei der Bestimmung von p der magnetische Werth des Pfropfens entsprechend berücksichtigt.

Substanz	μ	g	a	gm	p	$\varkappa.10^6$	$k.10^6$	t	Acquisition
SCu (?)	95·7	1·706	1631	17·0	+0·3026	+9·07	+0·532	18	M.
		0·930	886	9·3	+0·054	+1·572	+0·170	15	G.
SCu_2	159·3	2·935	2665	16·7	−0·0115	−0·388	−0·023	18	Mu.
S_3As_2	246·2	2·190	2086	8·4	−0·0014	−0·041	−0·005	18	M.
S_3Mo	192·2	0·811	772	4·0	−0·007	−0·205	−0·051	16	B.
		1·470	1400	7·3	−0·0123	−0·361	−0·050	15	G.
SSn (?)	150·6	2·393	2279	15·1	+0·270	+7·85	+0·519	15	G.
		1·268	1208	8·0	+0·0016	+0·227	+0·026	15	M.
SBa	169·4	1·736	1653	9·8	−0·014	−0·410	−0·042	18	B.
SHg	232·4	2·914	2775	12·0	−0·016	−0·465	−0·039	16	G.
KFl	58·2	1·271	1205	20·7	−0·015	−0·437	−0·021	21	M.
KCl	74·6	1·245	1186	15·9	−0·0194	−0·566	−0·035	17	B.
KBr	119·1	1·626	1477	12·4	−0·0155	−0·515	−0·042	18	B.
KJ	166	1·742	1666	10·0	−0·0174	−0·521	−0·052	17	M.
CaO	56	1·287	1226	21·9	−0·0105	−0·310	−0·015	16	B.
$Ca(OH)_2$	74	0·752	716	9·5	−0·0094	−0·275	−0·029	16	B.
$CaFl_2$	78	1·173	1111	14·2	−0·011	−0·320	−0·023	19	M.

$CaCl_2$	110·9	1·240	1184	10·7	−0·0149	− 0·442	−0·043	17	M.
$CaCl_2+6H_2O$ **	218·9	1·115	1067	4·9	−0·0154	− 0·461	−0·094	17	M.
$CaSO_4$	136·1	1·227	1173	8·6	−0·0115	− 0·447	−0·052	17	M.
$CaSO_4+2H_2O$	172·1	0·836	800	4·7	−0·0094	− 0·290	−0·062	17	M.
Sc_2O_3 [1]	136·2	0·081	185	1·4	−0·0001	− 0·006	−0·004	17	E.
$Sc(NO_3)_3$ [2]	230	0·03	—	—	±0	± 0	±0	21	E.
TiO_2	80·1	1·000	952	11·9	+ 0·0126	+ 0·37	+ 0·031	15	M.
$Ti_{10}C_2N_8$ (?)	617·3	2·472	2343	3·80	+14·49	+420·9	+117·5	20	B.
V_2O_5	182·4	1·785	1692	9·28	+0·055	+ 1·60	+0·173	20	B.
VO_3NH_4	117·3	0·821	782	6·7	+0·0022	+ 0·064	+0·010	15	G.
Cr_2O_3	152·2	1·8115	1725	11·3	+1·408	+41·0	+3·62	17	B.
CrO_4H_2 **	118·1	1·185	1129	9·6	+0 0214	+ 0·623	+0·065	17	B.
$CrCl_2$	133·0	0·710	685	5·2	+0·975	+31·8	+6·18	19	M.
Cr_2Cl_3	210·6	1·136	1032	4·9	+1·0625	+35·48	+7·24	18	M.

[1] Vergl. diese Sitzungsber., 108, II.a, S. 183.

[2] Formel unsicher, die Substanz, aus der vorhergehenden gewonnen, bildet sehr hygroskopische Kryställchen.

Substanz	μ	*g*	*a*	*gm*	*p*	$\varkappa . 10^6$	$k . 10^6$	*t*	Acquisition
MnO_2	87	2·078	1979	22·6	+ 1·846	+ 53·75	+ 2·38	17	B.
FeO [1]	72	0·612	860	12	+157·4	+6474	+540	17	E.
Fe_2O_3	160	0·542	519	3·2	+ 1·963	+ 56·9	+ 17·6	18	E.[2]
		0·939	890	5·6	+ 4·42	+128·3	+ 23·0	21	M.
$FeSO_4+7H_2O$	278	1·135	1076	3·87	+ 1·60	+ 46·5	+ 12·0	19	M.
Co_2O_3	166	1·563	1482	8·9	+ 2·17	+ 62·9	+ 7·05	21	M.
Co_3O_4	241	2·288	2179	9·0	+ 6·70	+195·0	+ 21·6	15	B.
NiO	74·7	0·691	655	8·8	+ 1·04	+ 30·1	+ 3·44	21	M.
Ni_2O_3 [3]	165·4	2·475	2357	14·3	+ 0·763	+ 22·2	+ 1·55	15	B.
CuO (?)	79·6	0·981	934	11·7	+ 0·0986	+ 2·90	+ 0·247	16	M.
Cu_2O (?)	143·2	1·733	1650	11·5	+ 0·0416	+ 1·21	+ 0·105	16	M.
CuS (?)	95·7	1·706	1631	17·0	+ 0·3026	+ 9·07	+ 0·532	18	M.
		0·930	886	9·3	+ 0·054	+ 1·572	+ 0·170	15	G.
Cu_2S	159·3	2·935	2665	16·7	− 0·0115	− 0·388	− 0·023	18	Mu.

$CuSi$ (?)	91·5	0·795	766	8·4	+0·0451	+1·492	+0·178	15	M.
Cu_2Se	206·3	3·393	3082	14·5	−0·0135	−0·450	−0·031	18	Mu.
Cu_3P_2	252·8	1·341	2680	10·6	−0·010	−0·50	−0·047	18	Mu.
$CuCl_2+H_2O$ (?)	170·5	1·434	1371	8·0	+0·2766	+8·29	−1·031	17	M.
$CuBr_2$ (?)	223·5	2·624	2509	11·2	+0·204	+6·13	+0·546	18	M.
$CuCl_2.3CuO+4H_2O$ (?)	445·3	1·954	1861	4·2	+0·055	+1·601	+0·383	18	B.
$CuSO_4$ (?)	159·7	1·336	1272	8·0	+0·222	+6·47	+0·81	13	G.
$CuSO_4+5H_2O$ (?)	249·7	1·373	1313	5·2	+0·208	+6·23	+1·19	18	M.
ZnO	81·4	1·567	1492	18·3	−0·0132	−0·388	−0·021	16	B.
ZnO_2H_2	99·4	1·326	1269	13·8	−0·0194	−0·583	−0·042	18	B.
$ZnBr_2$	225·3	2·025	1919	8·52	−0·021	−0·613	−0·072	19	B.
As_2O_3	198	2·522	2402	12·1	−0·017	−0·494	−0·041	18	M.
As_2S_3	246·2	2·190	2086	8·4	−0·0014	−0·041	−0·005	18	M.

[1] Die Messungen in dieser Gruppe sind durch die eingangs erwähnten Mängel der Versuchsanordnung stark beeinflusst, doch haben die Werthe mit Rücksicht auf die Vergleichbarkeit mit den übrigen stark magnetischen Substanzen hier Platz gefunden.

[2] Durch starkes Glühen an der Luft aus dem FeO erhalten, welches besonders rein war.

[3] Vermuthlich ein Gemenge verschiedener Oxyde.

Substanz	μ	g	a	gm	p	$\varkappa.10^6$	$k.10^6$	t	Acquisition
$SeCu_2$	206·3	3·393	3082	14·5	—0·0135	— 0·450	—0·031	18	Mu.
SeO_3H_2	129·1	2·098	1998	15·5	—0·019	— 0·55	—0·036	18	B.
RbCl	120·6	1·002	1293	10·3	—0·010	— 0·381	—0·037	19	M.
SrO	103·6	1·032	983	9·5	—0·0159	— 0·463	—0·049	18	B.
SrO **	103 6	1·259	1193	11·5	—0·019	— 0·550	—0·048	20	B.
$SrFl_2$	125·6	1·642	1556	12 4	—0 014	— 0·408	—0·033	19	M.
$SrCl_2$	158·5	1·246	1132	7·1	—0·015	— 0·502	—0·070	20	M.
$SrBr_2$	247·5	1·851	1754	7·1	—0·019	— 0·554	—0·078	19	M.
SrJ_2	341·3	1·770	1678	4·92	—0·020	— 0·582	—0·118	19	M.
Y_2O_3	226	1·1796	1137	5·03	+0·1745	+ 5·77	+1·15	15	Br.[1]
		0·303	288	1·28	+0·115	+ 3·34	+2 61	20	B.
YCl_3	195·2	1·189	1146	5·4	+0·5146	+17·02	+3 18	17	M.
$Y_2(CO_3)_3+3H_2O$	412	0·393	372	0·90	+0 073	+ 2·70	+3·0	20	B.
ZrO_2	122·4	2·5336	2441	19·9	—0·0020	— 0·066	—0·003	15	Br.[2]
$Zr(NO_3)_4+5H_2O$ [2]	428·8	1·337	1289	3·0	—0·0064	— 0·211	—0·070	18	E.
		1·405	1354	3·16	—0·0070	— 0·232	—0·073	16	Br.

Nb_2O_5	268	0·1846	613	2·3	−0·0010	− 0·051	−0·022	20	M.
Mo_2O_3 **	240	1·455	1386	5·8	−0·0076	− 0·39	−0·067	16	G.
MoO_4H_2 **	162	1·249	1190	7·3	−0·0004	− 0·012	−0·002	14	G.
MoS_3	192·2	0·811	772	4·0	−0·007	− 0·205	−0·051	16	B.
		1·470	1400	7·3	−0·0123	− 0·361	−0·050	15	G.
AgCl **	143·4	2·462	2345	16·4	−0·0226	− 0·658	−0·040	17	B.
AgBr	187·5	2·444	2355	12·6	−0·0184	− 0·610	−0·049	19	E.
AgJ	243·8	2·651	2512	10·7	−0·026	− 0·726	−0·068	19	M.
CdO	128	2·881	2791	21·8	−0·023	− 0·670	−0·031	15	B.
$CdCl_2$	182·9	3·180	3040	16·6	−0·0254	− 0·761	−0·046	18	E.
$CdBr_2$	271·9	1·912	1828	6·7	−0·0184	− 0·552	−0·082	18	E.
CdJ_2	365·7	2·884	2758	7·5	−0·0896	− 0·675	−0·090	18	E.
$InCl_3$	219·8	0·8660	990	4·5	−0·0084	− 0·310	−0·069	18	M.
In_2S_3	324·2	0·136	530	1·64	−0·0014	− 0·080	−0·049	20	B.

[1] Vor der Messung im Platintiegel frisch geglüht.

[2] Die Formel ist nicht ganz sichergestellt.

Substanz	μ	g	a	gm	p	$\varkappa . 10^6$	$k . 10^6$	t	Acquisition
SnO	134·5	1·813	1727	12·9	—0·0054	—0·158	—0·012	17	M.
SnO_2	150·5	2·083	1984	13·2	—0·0028	—0·082	—0·006	15	G.
Sn_2O_3	285	2·411	2296	8·1	—0·0214	—0·614	—0·076	16	G.
SnS (?)	150·6	2·393	2279	15·1	+0·270	+9·85	+0·519	15	G.
		1·268	1208	8·0	+0·0016	+0·227	+0·026	15	M.
$SnCl_2$	189·4	1·217	1159	6·1	—0·0114	—0·334	—0·055	18	B.
SnJ_2**	372·2	1·726	1644	4·4	—0·006	—0·176	—0·040	15	G.
$SnSO_4$	214 6	2·080	1989	9·3	—0·0154	—0·461	—0 050	18	M.
Sb_2O_3	288	2·412	2297	8·0	—0·0114	—0·334	—0·042	14	B.
TeO_2	159	1·737	2069	13·0	—0·0064	—0·230	—0·018	18	B.
TeO_3 (?)	175	1·207	1150	6·6	+0 058	+1·679	+0·256	17	G.
TeO_3H_2	177	2·813	2679	15·1	—0·0174	—0·506	—0·034	15	G.
TeO_4H_2	193	1·962	1876	9·7	—0·0214	—0·642	—0·066	18	B.
$CsCl$	165·5	1·744	1680	10·0	—0·014	—0·47	—0·047	17	M.
$Cs_2SO_4+Al_2(SO_4)_3$*	704·6	1·331	1268	1·80	—0·0174	—0·506	—0·281	15	G.
$Cs_2SO_4+Al_2(SO_4)_3+24H_2O$ **	1137·1	1·084	1032	0·91	—0·0138	—0·404	—0·444	14	G.

BaO	153·4	2·515	2285	14·9	−0·008	−0·236	−0·016	20	M.
BaO_2 (?)	169·4	1·297	1235	7·3	+0·0086	+0 252	+0·035	18	B.
		1·6745	1601	9·45	+0 009	+0·270	+0·029	18	M.
$Ba(OH)_2$	171·4	1·536	1470	8·58	−0·0120	−0·361	−0·042	18	M.
$BaFl_2$	175·4	2·183	2070	11·8	−0·009	−0·260	−0·022	19	M.
$BaCl_2$*	208·3	2·140	2046	9·8	−0·0217	−0·643	−0·066	17	M.
$BaCl_2+2H_2O$ **	244·3	1·910	1826	7·1	−0·0184	−0·552	−0·078	17	M.
$BaBr_2$*	297·3	2·191	2077	7·0	−0 0220	−0·638	−0·091	20	M.
BaJ_2+2H_2O **	427·1	2·273	2154	5·04	−0·022	−0·638	−0·127	19	M.
BaS	169·4	1·736	1653	9·8	−0·014	−0·410	−0·042	18	B.
La_2O_3	324·4	1·027	1447	4·5	+0·0024	+0·098	+0·022	15	Br.[1]
		1·024	1443	4·4	+0·0027	+0·111	+0·025		
$LaCl_3$*	244·4	1·278	1231	5·0	+0·1626	+5·38	+1·07	15	E.
$La(NO_3)_3+2(NH_4)NO_3$*	466 3	1·3156	1268	2·7	−0·009	−0·297	−0·108	15	E.[2]

[1] Die zweite Angabe bezieht sich auf unmittelbar vor der Messung nochmals im Platintiegel frisch geglühte Substanz (weisses Pulver).

[2] Die Substanz wurde von den Herren F. Exner und E. Haschek bezüglich des Funkenspectrums untersucht und erwies sich als nahezu absolut rein.

Substanz	μ	g	a	gm	p	$\chi' . 10^6$	$k . 10^6$	t	Acquisition
CeO_2	172	1·760	1700	9·9	+0·0034	+ 0·113	+ 0·011	15	Br.
$CeCl_3$*	246·2	1·1174	1077	4·4	+0·1573	+ 5·20	+ 1·19	19	M.
$Ce_2(CO_3)_3$*	460	0·750	714	1·6	+0·175	+ 5·10	+ 3·28	15	G.
$Ce(CO_3)_2$	260	1·072	1016	3·9	+0·094	+ 2·73	+ 0·698	20	B.
$Ce_2(SO_4)_3$	568·3	1·252	1187	2·1	+0·264	+ 7·68	+ 3·68	20	B.
$Ce(NO_3)_3+2(NH_4)NO_3$**	468·3	1·345	1296	2 8	+0·1296	+ 4·28	+ 1·53	16	E.
Pr_4O_7	672	1·3682	1319	1·96	+0·512	+ 16·95	+ 8·64	15	Br.[1]
$PrCl_3$	246·4	0·226	697	2·83	+0·194	+ 9·52	+ 3·36	19	E.[2]
Nd_2O_3	336	0·302	524	1·56	+0·2911	+ 13·88	+ 8·9	16	Br.[3]
$Nd(NO_3)_3+2(NH_4)NO_3$*	490·4	1·3205	1199	2·45	+0·3125	+ 10·43	+ 4·27	18	E.[4]
$Nd(NO_3)_3+2(NH_4)NO_3+4H_2O$**	562·4	1·166	1059	1·88	+0·220	+ 7·345	+ 3·90	18	E.[4]
$DiCl_3$*	248·3	1·395	1344	5·4	+0·331	+ 10·93	+ 2·02	15	M.[5]
Sa_2O_3	348	1·202	1160	3·33	+2·023	+ 66·8	+20·1	17	E.[6]
$Sa(NO_3)_3$** [4]	336	0·212	610	1·82	+0·433	+ 21·9	+12·1	20	E.[7]

Gd_2O_3	360·3	0·366	1344	3·73	+2·65	+172·0	+46·3	18	E.[8]
$Gd(NO_3)_3$ ** [4]	342	0·111	439	1·28	+0·422	+ 24·7	+19·3	21	E.[7]
Er_2O_3	380	0·949	1998	5·26	+8·64	+417·8	+79·4	15	E.[9]
Er_2O_3	380	0·387	812	2·14	+0·1318	+ 63·8	+29·8	17	G.[10]
$Er(NO_3)_3+5H_2O$ **	442	1·202	1158	2·62	+0·5040	+ 16·67	+ 6·36	16	M.[11]
$Er(NO_3)_3+5H_2O$ **	442	0·475	970	2·2	+2·23	+ 97·9	+44·5	20	E.[12]

[1] Schwarzes Pulver.
[2] Aus einem Oxyd (schwarzes Pulver), das von Herrn L. F. Nilson stammte.
[3] Weisses Pulver, enthält nach Angabe des Herrn B. Brauner noch etwa 3% Pr_2O_3.
[4] Die Formel ist nicht ganz sichergestellt.
[5] Nach den Ergebnissen der Spectraluntersuchung stark lanthanhältig.
[6] Gelbes Pulver, stammt von Herrn P. T. Cleve.
[7] Aus dem vorhergehenden gewonnen.
[8] Gelbes Pulver, stammt von L. F. Nilson, der es selbst von Marignac erhielt.
[9] Hellrosa Pulver, stammt von P. T. Cleve.
[10] Altes Präparat, offenbar ein Gemisch verwandter Erden, gelbes Pulver.
[11] Enthält nach der Spectraluntersuchung vorzüglich Yttrium.
[12] Aus dem Er_2O_3 von P. T. Cleve.

Substanz	μ	g	a	gm	p	$\varkappa.10^6$	$k.10^6$	t	Acquisition
Yb_2O_3	394	2·676	2549	6·47	+2·66	+77·46	+11·97	17	E.[1]
$Yb(NO_3)_3$**	359	0·215	717	2·0	+0·204	+10·85	+ 5·43	21	E.[2]
$Ta_4O_7H_4$	482	1·673	1586	3·29	+0·0125	+ 0·364	+ 0·111	20	B.
WO_2 (?)	216	1·975	1881	8·71	+0·0136	+ 0 398	+ 0·046	17	G.
WO_3	232	1·834	1747	7·53	—0·0066	— 0·193	— 0·025	17	G.
WO_4H_2	250	1·920	1829	7·32	—0·0056	— 0·164	— 0·022	16	G.
$PtCl_2$	265·7	1·646	1568	5·9	—0·0010	— 0·029	— 0·005	15	G.
$AuCl_3$**	303·6	0·853	1351	4·45	—0·0116	— 0·455	— 0·102	21	M.
HgO	216·3	4·760	4533	21·0	—0 0299	— 0·869	— 0·042	16	G.
$HgCl$	235·8	3·550	3384	14·35	—0·0210	— 0·613	— 0·043	19	M.
$HgCl_2$	271·2	3·626	3468	16 5	—0·027	— 0·654	— 0·040	17	M.
$HgBr_2$	360·2	1·872	1783	5·0	—0·015	— 0·437	— 0·088	15	G.

HgJ_2	454	3·173	3022	6·7	−0·0264	− 0·771	− 0·116	17	G.
HgS	232·4	2·914	2775	12·0	−0·016	− 0·465	− 0·039	16	G.
Tl_2O_3	456·2	2·0035	1930	4·23	+0·0030	+ 0·099	+ 0·023	17	M.
$TlCl$	239·6	0·550	1240	5·22	−0·0044	− 0·193	− 0·037	20	B.
$TlCl_3$	310·5	0·439	1108	3·57	−0·0040	− 0·195	− 0·055	20	B.
Tl_2SO_4**	504·3	1·286	2760	5·47	−0·0120	− 0·541	− 0·099	20	B.
$TlNO_3$**	266·1	2·598	2463	9·26	−0·0140	− 0·408	− 0·044	20	B.
$TlClPtCl_2$	505·3	0·273	783	1·55	−0·0040	− 0·205	− 0·132	20	B.[3]
PbO [5]	222·9	3·662	3488	15·7	−0·0130	− 0·381	− 0·024	18	B.
		4·091	3896	17·5	−0·0154	− 0·449	− 0·026	18	E.[4]
Pb_3O_4	684·7	3·026	2882	4·2	−0·0164	− 0·478	− 0·114	18	B.
PbO_2 (?)	238·9	3·095	2948	12·34	+0·1026	+ 3·02	+ 0·245	18	B.
		3·350	3175	13·3	+0·036	+ 1·05	+ 0·079	19	M.

[1] Weisses Pulver, stammt von Herrn L. F. Nilson.

[2] Aus dem vorhergehenden gewonnen, Formel nicht ganz sichergestellt.

[3] Formel nicht ganz sichergestellt.

[4] Schwefelgelbe Modification.

[5] Bei dieser Gelegenheit sei der Druckfehler in der l. c. angeführten Tabelle der Atommagnetismen, wo unter Pb −0·0248 statt −0·248 für das $k.10^6$ stehen soll, richtiggestellt.

Substanz	μ	g	a	gm	p	$\varkappa . 10^6$	$k . 10^6$	t	Acquisition
$PbFl_2$	244·9	2·933	2792	11·4	−0·0178	−0·519	−0·046	16	B.
$PbCl_2$**	277·8	2·306	2196	7·9	−0·0184	−0·535	−0·068	15	G.
$PbBr_2$	436·8	2·541	2409	5·52	−0 0180	−0·525	−0·095	20	M.
PbJ_2**	460·6	2·547	2414	5·24	−0·0215	−0·623	−0·118	19	M.
Bi_2O_5	497	3·342	3183	6·4	−0·0138	−0 404	−0·063	15	B.
BiO_2H	241·5	2·397	2283	9·5	−0·0134	−0·390	−0·041	15	B.
BiJ_3	589·1	3·754	3558	6·04	−0·048	−1·39	−0·230	20	M.
$Bi_2(CO_3)_3$	597	1·719	1637	2·74	−0·0074	−0·217	−0·079	15	B.
ThO_2	264	1·1064	1066	3·8	−0·0028	−0·092	−0·024	18	E.
		1·861	1793	6·8	−0·0027	−0·089	−0·013	15	Br.
$Th(NO_3)_4$	480·2	1·7412	1678	3·5	−0·0112	−0·180	−0·051	18	M.
UO_2	271·5	2·904	2766	10·2	+0·0846	+2 46	+0·243	16	G.
U_3O_8	846·5	1·485	1414	1·67	+0·012	+0·351	+0·210	16	G.
UO_3	287·5	1·648	1570	5·49	+0·005	+0·146	+0·027	16	G.

UCl_4	381·3	1·911	1811	4·75	−0·002	−0·060	−0·013	19	B.
$UO_2(NO_3)_2$*	395·6	1·7112	1649	4·17	−0·0016	−0·053	−0·013	15	E.
Polonium-Wismuth-Nitrat	—	0·0951	842	—	+0·0015	+0·10	—	19	E.[1]
Radium-Baryum-Carbonat	—	0·0296	668	—	+0·0010	+0·16	—	20	E.[1]

Im Anschlusse folgen noch einige Nachtragsbestimmungen an Elementen.

Substanz	μ	g	a	gm	p	$\varkappa . 10^6$	$k . 10^6$	t	
Rother Phosphor (amorph)	31	1·791	1706	55·0	−0·013	−0·392	−0·007	18	
Schwefel (gepulverte Krystalle)	32·1	1·320	1263	39·4	−0·144	−0·431	−0·011	18	
Silicium, Krystalle	28·4	0·970	933	32·9	+0·0002	+0·006	+0·0002	16	
Magnesium,[2] Krystalle	24·4	0·718	758	31·1	+0·012	+0·435	+0·014	20	

[1] Stammen von Herrn Ph. Curie, Paris.

[2] Stammen von einer Argondarstellung, wobei sich grössere Mg-Kryställchen ausbilden.

Ferners wurde Kohlenstoff in Form von Diamanten untersucht, von denen mir vier grössere Exemplare, drei helle und ein gelblicher, zur Verfügung standen. Für das specifische Gewicht $\gamma = 3{\cdot}52$ ergibt sich $gm = 293$ und fand ich in der Weise, wie dies für kleine Stückchen bereits beschrieben wurde,[1] bei 13° C.

$$\varkappa = -1{\cdot}14.10^{-6} \qquad k = -0{\cdot}0039.10^{-6}.$$

Aus dieser Zusammenstellung lassen sich die folgenden allgemeinen Schlüsse ziehen.

A. Qualitative Beziehungen.

1. Die Verbindung aus zwei diamagnetischen Elementen ist immer diamagnetisch.

Scheinbare Ausnahmen hievon bilden bloss eine Reihe von Kupferverbindungen und Zinnsulfid (Musivgold). Die Kupferverbindungen sind nun im Handel niemals frei von Beimengungen der benachbarten stark magnetischen Metalle, insbesondere von Nickel, erhältlich. Die thatsächlich nahezu absolut reinen Verbindungen, die ich von Herrn E. Murmann erhielt, sind dagegen sämmtlich unzweifelhaft diamagnetisch. Dass man es bei den genannten paramagnetischen Substanzen nicht mit einheitlich definirten Körpern zu thun hat, geht übrigens auch daraus hervor, dass man für die gleiche Verbindung, wenn sie aus verschiedener Quelle stammte, sehr stark verschiedene Werthe erhielt, wie bei CuS und SnS, während andere Materialien, wie Li_2CO_3, MoS_3, SrO, $Zr(NO_3)_4+5H_2O$, PbO recht gute Übereinstimmung zeigen.

Man kann sonach annehmen, dass überall, wo der angeführte Satz nicht zutrifft, die Abweichungen sich auf Verunreinigungen zurückführen lassen.[2]

2. Die Verbindung zweier paramagnetischer Componenten ist in der Regel gleichfalls paramagnetisch. Bei schwach magnetischen Elementen kann jedoch hier auch Diamagnetismus entstehen.

---

[1] L. c. S. 178.

[2] Immerhin wäre es möglich, dass für Kupfer ganz besondere Verhältnisse vorliegen, worauf bei der Untersuchung an Lösungen und Amalgamen näher eingegangen werden soll.

Beispiele hiefür bilden

Be_2O_3, MgO, Al_2O_3, SiO_2, Mo_2O_3, WO_3 und ThO_2,

wobei zu bemerken ist, dass aus später zu erörternden Gründen nicht anzunehmen ist, dass die positiven Ergebnisse der Magnetisirungszahlen der Metalle in obigen Oxyden durch Verunreinigungen hervorgerufen seien.

Diese Erscheinung scheint mit der Vergrösserung des Atomvolumens bei Eintritt in die Verbindung zusammenzuhängen, worauf im Folgenden noch näher eingegangen werden soll.

Ein directer Rückschluss auf die Qualität eines Elementes ist also aus der Qualität der Verbindung nur bedingungsweise gestattet.[1]

3. Es gibt ausser der Gruppe Cr, Mn, Fe, Co, Ni eine Reihe von stark magnetischen Elementen, und zwar La, Ce, Pr, Nd, Yb, Sa, Gd, Er, in aufsteigender Folge stärker werdend. In analogen Verbindungen sind die letztgenannten Elemente, von Praseodym angefangen, ebenso stark oder sogar stärker magnetisch als diejenigen der erstgenannten Gruppe. Erbium, das den Höhepunkt erreicht, ist im Er_2O_3 etwa viermal so stark als Eisen in Fe_2O_3.[2]

Dass das früher untersuchte metallische Erbium kaum stärker magnetisch war als das Oxyd, ist so erklärlich, dass mir damals nicht reines Er, sondern eine Legirung von verwandten Elementen vorlag. Wie nun bekanntlich Zusatz von Mangan oder eines anderen paramagnetischen Elementes das k des reinen Eisens sehr beträchtlich herabdrückt, so liegen offenbar ähnliche Verhältnisse auch hier vor. Die inzwischen erfolgte Untersuchung des Funkenspectrums dieses Metalles

---

[1] Die Schlüsse des Herrn J. Königsberger, Wied. Ann., 66, S. 732 sind demnach für Li, Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba und Mg nicht ohne Weiteres zulässig und ergeben für Mg wahrscheinlich ein unrichtiges Resultat.

[2] Wäre Erbium als reines Metall in gleichem Maasse stärker magnetisch als Eisen, wie es die Oxyde sind, und berücksichtigt man, dass das specifische Gewicht nur etwa zwei Drittel desjenigen von Eisen ist, so liessen sich aus Erbium Dynamomaschinen und andere Apparate bauen, die sich bei gleicher Leistung auf etwa ein Sechstel des Gewichtes derjenigen aus Eisen reduciren würden.

durch die Herren F. Exner und E. Haschek hat übrigens auch ergeben, dass dieses Materiale vorzüglich Yttrium und Ytterbium enthielt.

4. Von Polonium und Radium lagen mir Spuren in Form von Doppelsalzen, die Herr Curie an die Wiener kaiserl. Akademie der Wissenschaften geschickt hatte, vor. Beide erwiesen sich unzweideutig als paramagnetisch, die quantitativen Angaben sind freilich mit Rücksicht auf die ausserordentlich geringen Mengen nur ganz approximative.

B. Quantitative Beziehungen.

1. Der Molecularmagnetismus k der paramagnetischen Verbindungen ist kleiner als die Summe der Atommagnetismen der Bestandtheile.

Als auffallende Beispiele hiefür dienen die Oxyde der Gruppe Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni.

Die diamagnetischen Substanzen scheinen sich hingegen in erster Annäherung additiv zu verhalten, wie aus der folgenden Tabelle 1 hervorgeht, in der $k.10^6$ die gefundenen Werthe, $k'.10^6$ die aus der Summe $nk_1.10^6+mk_2.10^6$ berechneten bedeuten, wenn wir die Verbindung in der Form $C=nA_1+mA_2$ schreiben. Hiebei würden der Berechnung diejenigen Werthe von $k.10^6$ für Ag, Cd, Hg, Pb, Bi, Br und J zu Grunde gelegt, die in der kürzlich gegebenen Tabelle der Atommagnetismen[1] angeführt sind, für S der oben gewonnene Werth und für Cu $-0{\cdot}006$ gewählt.

In der Zusammenstellung bezeichnet γ die Dichte, μ das Moleculargewicht, α das Molecularvolumen (α_1 und α_2 beziehungsweise für nA_1 und mA_2).

Man erkennt, dass, wo eine auffällige Vergrösserung des Volumens bei der Verbindung eintritt, wie bei AgJ, HgJ_2, PbJ_2 die Summe der Atommagnetismen noch hinter dem direct gefundenen Werthe des Diamagnetismus zurückbleibt. Wismuthtrijodid folgt dieser Regel nicht; allerdings lässt sich nicht erweisen, ob das Resultat für diese Substanz nicht durch Verunreinigungen beeinflusst wurde.

---

[1] Diese Sitzungsber., 108, II. a, S. 184.

Tabelle 1.

Substanz	$k.10^6$	γ	μ	α	Componenten		α_1	α_2	$nk_1.10^6$	$mk_2.10^6$	$k'.10^6$	$\alpha_1+\alpha_2$
					nA_1	mA_2						
Cu_2S	—0·023	5·58	159·3	28·5	S	2 Cu	15·7	14·2	—0·011	—0·012	—0·023	29·9
AgBr	—0·049	6·33	187·5	29·6	Ag	Br	10·2	26·9	—0·016	—0 033	—0·049	37·1
AgJ	—0·068	5·62	234·8	41 8	Ag	J	10·2	25·6	—0 016	—0·040	—0·056	35·8
$CdBr_2$ ...	—0·082	4 79	271·9	56·8	Cd	2 Br	12·9	53·8	—0·015	—0·066	—0·081	66·7
CdJ_2	—0·090	5·98	365·7	61·2	Cd	2 J	12·9	51·2	—0·015	—0·080	—0·095	64·1
$HgBr_2$ ...	—0·088	5·74	360·2	62·8	Hg	2 Br	14·1	53·8	—0·030	—0·066	—0 096	67·9
HgJ_2	—0·116	6·26	454	72·3	Hg	2 J	14·1	51·2	—0·030	—0·080	—0·110	65·3
$PbBr_2$....	—0·095	6·57	436·8	66·5	Pb	2 Br	18·1	53·8	—0·025	—0·066	—0·091	71·9
PbJ_2....	—0·118	6·16	460·6	74·8	Pb	2 J	18·1	51·2	—0·025	—0·080	—0·105	69·3
BiJ_3	—0·230	5·82	589·1	101·2	Bi	3 J	21 1	76·8	—0 203	—0·120	—0·323	97·9

In den Fällen hingegen, in denen die Summe der Atomvolumina grösser ist als das thatsächliche Volumen der Verbindung, wird die Additivität ziemlich gut erfüllt.

2. Die Halogenverbindungen zeigen ganz bestimmte Regelmässigkeiten, indem, wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, das k für Verbindungen desselben Metalles mit steigendem Atomgewichte wächst.

Es erscheint mir beachtenswerth, dass sich in sämmtlichen Fällen in besserer (Na, K, Ba, Ag, Pb) oder roherer Annäherung die k der Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide verhalten wie

$$2 : 3 : 4 : 5.$$

Auch für gleiche Halogenverbindung verschiedener Metalle lassen sich Gesetzmässigkeiten erkennen. So ergibt

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
$-k.10^6$	0·020	0·024	0·035	0·037	0·047

Mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalles steigt auch hier die Magnetisirungszahl.

Es ist fraglich, ob in diesem Falle gleichfalls eine einfache Zahlenbeziehung existirt, doch möchte ich darauf hinweisen, dass für die Relation 2 : 3 : 4 : 5 : 6 die Reihe

0·016 0·024 0·032 0·040 0·048

entstünde. Der zu grosse Werth bei LiCl und KCl liesse sich eventuell dadurch erklären, dass die Substanzen nicht ganz wasserfrei gewesen sein mögen.

Regelmässiges Ansteigen des k lässt sich auch sonst, z. B. in der paramagnetischen Gruppe der seltenen Erden zeigen.

	$LaCl_3$	$CeCl_3$	$PrCl_3$
$+k.10^6$	1·07	1·19	3·36

3. Mit Rücksicht auf die nahezu erfüllte Additivität lassen sich in erster Annäherung Schlüsse für den Atommagnetismus von Fl und Cl, dann Li, Na, K, Rb, Cs, ferners Ca, Sr, Ba und auch In, für welche Elemente keine directen Angaben vorliegen, ziehen.

Tabelle 2.

Verbindung	$-k.10^6$	Verbindung	$-k.10^6$	Verbindung	$-k.10^6$	Verbindung	$-k.10^6$	Verbindung	$-k.10^6$
NaFl	0·017	KFl	0·021	$CaFl_2$	0·023	$SrFl_2$	0·033	$BaFl_2$	0·022
NaCl	0·024	KCl	0·035	$CaCl_2$	0·043	$SrCl_2$	0·070	$BaCl_2$	0·066
NaBr	0·038	KBr	0·042	—	—	$SrBr_2$	0·078	$BaBr_2$	0 091
NaJ	0·047	KJ	0·052	—	—	SrJ_2	0·118	BaJ_2	0·103
—	—	—	—	—	—	—	—	$PbFl_2$	0·046
AgCl	0·040	$CdCl_2$	0·046	$SnCl_2$	0·055	$HgCl_2$	0·040 (?)	$PbCl_2$	0·068
AgBr	0·049	$CdBr_2$	0·082	—	—	$HgBr_2$	0·088	$PbBr_2$	0·095
AgJ	0·068	CdJ_2	0·090	SnJ_2	0·040 (?)	HgJ_2	0·116	PbJ_2	0·118

So berechnet sich das $k \cdot 10^6$ für Chlor aus

AgCl ..... zu	—0·023
$CdCl_2$	—0·016
$HgCl_2$	—0·005
HgCl	—0·013
$AuCl_3$	—0·024
$PbCl_2$	—0·021

Die Werthe aus den Quecksilberverbindungen dürften zu gering sein, worauf auch die vorerwähnte Zahlenbeziehung deutet.

In erster Annäherung genügt demnach der Werth —0·02.

Ähnlich erhält man für Fluor in erster Annäherung aus dem Bleifluorid $k \cdot 10^6 = -0{\cdot}01$.

Berechnet man unter Zugrundelegung dieser Zahlen und der für Brom (—0·033), Jod (—0·040) und Schwefel (—0·011) direct gefundenen Werthe nunmehr weiter die Näherungswerthe der oben angeführten Metalle, so ergibt sich aus der Verbindung mit

	Fl	Cl	Br	J	S	Mittel für $-k \cdot 10^6$
Li.....	—	sehr schwach	—	—	—	sehr schwach
Na	0·007	0·004	0·005	0·007	—	0·006
K	0·011	0·015	0·009	0·012	—	0·01
Rb	—	0·017	—	—	—	0·02
Cs	—	0·027	—	—	—	0·03
Ca	0·003	0·003	—	—	—	0·003
Sr.....	0·013	0·030	0·012	0·038	—	0·02
Ba	0·002	0·026	0·010	0·023	0·026	0·02
In.....	—	0·016	—	—	0·009	0·01

4. In der beiliegenden Tafel sind die Magnetisirungszahlen der Oxyde, und zwar immer auf ein Atom des Metalles reducirt, eingetragen und mit den Atommagnetismen der Elemente zusammengestellt.[1]

---

[1] Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, dass in vielen Lehrbüchern der Chemie, wie denjenigen von Dammer, Kraft u. A. die Kobaltoxyde immer ausdrücklich als unmagnetisch bezeichnet werden, wozu gar keine Veranlassung vorliegt.

Molecularmagnetismen der Oxyde und A

				Li — $^1/_2Li_2O$ −0·010	Be +0·72 BeO ±0	B +0·05 $^1/_2B_2O_3$ −0·015	C −0·05	N ?
				Na *−0·005*	Mg +0·014 MgO −0·008	Al + $^1/_2Al_2O_3$ −0·020	Si +0·0002 SiO_2 −0·004	P −0·007 $^1/_2P_2O_5$ −0·026
K *−0·01*	Ca *−0·003* CaO −0·015	Sc (?) $^1/_2Sc_2O_3$ −0·002	Ti +0·09 TiO_2 +0·031	V +0·17 $^1/_2V_2O_5$ +0·086	Cr + $^1/_2Cr_2O_3$ +1·81	Mn + MnO_2 +2·38	Fe + FeO +540 (?) $^1/_2Fe_2O_3$ +10·3	Co + $^1/_2Co_2O_3$ +3·6 $^1/_3Co_3O_4$ +7·2
Rb *−0·02*	Sr *−0·02* SrO −0·019	Y +3·2 (?) $^1/_2Y_2O_3$ +0·58	Zr −0·014 ZrO_2 −0·003	Nb +0·49 (?) $^1/_2Nb_2O_5$ −0·011	Mo +0·024 $^1/_2Mo_2O_3$ −0·034		Ru +	Rh +
Cs *−0·03*	Ba *−0·02* BaO −0·016 BaO_2 +0·029 (?)	La +13·0 $^1/_2La_2O_3$ +0·013	Ce +34·0 CeO_2 +0·011	Pr + Di + $^1/_4Pr_4O_7$ +2·16	Nd + 14·5 $^1/_2Nd_2O_3$ +4·6	Sa + $^1/_2Sa_2O_3$ +10·1		Gd + $^1/_2Gd_2O_3$ +23·2
					Er +41·8 (?) $^1/_2Er_2O_3$ +39·7			
		Yb + $^1/_2Yb_2O_3$ +5·99		Ta +1·02 (?) $^1/_4Ta_4O_5$ [1] +0·034	W +0·1 WO_2 +0·046 (?) WO_3 −0·025		Os +0·074	Ir +
			Th +16·0 (?) ThO_2 −0·024		U +0·21 UO_2 +0·243 UO_3 +0·027 $^1/_3U_3O_8$ +0·07			

[1] In erster Annäherung unter Abzug des Werthes von Wasser aus ScO_3H_2 berechnet.

[2] In erster Annäherung unter Abzug des Werthes von $2H_2O$

und Atommagnetismen der Elemente.

N ?	O +	Fl *−0·01*						
P −0·007 S −0·026	S −0·011	Cl *−0·02*						
Co + O_3 +3·6 O_4 +7·2	Ni + NiO +1·55 (?) $^1/_2Ni_2O_3$ +1·7 (?)	Cu −0·006	Zn −0·010 ZnO −0·021	Ga —	Ge —	As $^1/_2As_2O_3$ −0·021	Se −0·025 SeO_2 −0·024 [1]	Br −0·033
h +	Pd +0·55	Ag −0·016	Cd −0·015 CdO −0·031	In *−0·01*	Sn +0·004 (?) SnO −0·012 SnO_2 −0·006 $^1/_2Sn_2O_3$ −0·038	Sb −0·069 $^1/_2Sb_2O_3$ −0·042	Te −0·039 TeO_2 −0·018	J −0·040
Gd + O_3 +23·2								
r +	Pt +0·227	Au −0·031	Hg −0·030 HgO −0·042	Tl −0·093 $^1/_2Tl_2O_3$ +0·012 (?)	Pb −0·025 PbO −0·025 PbO_2 +0·008 (?) $^1/_3Pb_3O_4$ −0·038	Bi −0·203 $^1/_2Bi_2O_5$ −0·063		

von $2H_2O$ aus $Ta_4O_7H_4$ berechnet. [3] Die durch den Druck gekennzeichneten Werthe sind nicht direct gemessen, sondern berechnet.

Oxydation scheint ganz allgemein das k des Elementes herunterzudrücken, selbst soweit, dass paramagnetische Metalle diamagnetische Oxyde liefern können, wie dies schon oben erwähnt wurde. Die negativen Susceptibilitätscoëfficienten von P, Zn, Cd, Hg, Pb werden noch stärker negativ, trotzdem die positive Natur des Sauerstoffes feststeht.

Ein unmittelbarer Rückschluss lässt sich also aus den Oxyden auf die Elemente nicht ziehen, und es ist daher z. B. die Annahme,[1] dass Scandium diamagnetisch sei, weil Sc_2O_3 einen negativen Werth ergab, nicht berechtigt gewesen.

Hingegen zeigen die Oxyde untereinander deutliche Beziehungen.

Je mehr Einheiten Sauerstoff auf eine Einheit des Metalles kommen, desto stärker wird der Werth des k vermindert. Bezeichnet M das Metall, so nimmt demnach der Molecularmagnetismus in der Reihe

$$MO,\ {}^1/_3M_3O_4,\ {}^1/_2M_2O_3,\ MO_2 \ldots$$

von links nach rechts ab.

Besondere Regelmässigkeiten zeigen die Sesquioxyde insbesondere bei den seltenen Erden. Beachtet man, dass nach dem Gesagten der Susceptibilitätscoëfficient von ${}^1/_2Ce_2O_3$ grösser sein muss als derjenige von CeO_2, so gibt die Folge der Oxyde von La, Ce, Pr, Nd, Sa und Gd eine regelmässig ansteigende Reihe.

Speciell lässt sich daraus schliessen, dass das Gadolinium sehr gut an die Stelle eines oder mehrerer Elemente der Triade unterhalb der Ru-, Rh-, Pd-Gruppe passt.

C. Einfluss des Krystallwassers.

Um den Einfluss des Krystallwassers auf das k zu studiren, habe ich die Magnetisirungszahlen einer Reihe von Salzen mit verschiedenem Gehalte an H_2O bestimmt.

In einem Liter sind $\frac{1000}{18} = 55{\cdot}56$ Gramm-Moleküle H_2O enthalten. Das $\varkappa . 10^6$ desselben ist für Zimmertemperatur

---

[1] L. c. S. 183.

$-0{\cdot}67$,[1] also die moleculare Magnetisirungszahl für Wasser $k \cdot 10^6 = -0{\cdot}012$ [C. G. S.].

Bezeichnet n die Zahl der Krystallwassermoleküle, so ist demnach $n \cdot k_{H_2O}$ der magnetische Werth des Wassers in der Verbindung, wenn dasselbe sich im Salze so verhielte, als ob es frei wäre.

Die Tabelle 3 auf S. 825 ergibt die gewonnenen Resultate. k bedeutet den Susceptibilitätscoëfficienten des wasserhaltigen, k_1 denjenigen des wasserfreien Salzes. Δ ist die Differenz zwischen dem thatsächlich gefundenen Werthe k und dem berechneten $k_1 + nk_{H_2O}$, $\frac{\Delta}{n}$ diese Differenz für ein Molekül Wasser.

Wäre die Magnetisirungszahl der Substanzen eine rein additive Eigenschaft derselben, so müsste sich der Wasserwerth zu dem Molecularmagnetismus des wasserfreien Salzes einfach summiren. Es lässt sich aber ganz allgemein aus der Zusammenstellung in Tabelle 3 constatiren, dass das Krystallwasser den Diamagnetismus um weniger als den vollen Betrag, der dem freien Wasser zukäme, erhöht.

Es liegt daher der + auch anderweitig wohlbegründete — Schluss nahe, dass hier das Wasser nicht einfach eingeschlossen, sondern in thatsächlich chemischer Gebundenheit vorhanden sei.

Leider versagt die Genauigkeit der angewendeten Methode zur quantitativen Bestimmung der hier herrschenden Verhältnisse, doch scheint der Werth $\frac{\Delta}{n}$ wenigstens der Grössenordnung nach untereinander übereinstimmende Zahlen zu liefern.

Eine wesentlich andere Wirkung zeigt das Wasser, wenn es wirklich in eine Verbindung eintritt und Hydroxylgruppen bildet.

So ist z. B. für

CaO . . . . . $k \cdot 10^6 = -0{\cdot}011$
CaO_2H_2 . . . . . $k \cdot 10^6 = -0{\cdot}030$; $\Delta = 0{\cdot}018$

[1] Diese Sitzungsber., 108, II. a, S. 271.

Tabelle 3.

Wasserhältige Substanz	$-k.10^6$	Wasserfreie Substanz	$-k_1.10^6$	$-n.k_{H_2O}.10^6$	$-(k_1+nk_{H_2O}).10^6$	$\frac{\Delta}{n}$
$LiSO_4+H_2O$	0·043	$LiSO_4$	0·039	0·012	0·051	0·008
$CaSO_4+H_2O$	0·062	$CaSO_4$	0·052	0·024	0·076	0·007
$BaCl_2+2H_2O$	0·078	$BaCl_2$	0·066	0·024	0·090	0·006
$BeSO_4+4H_2O$	0·071	$BeSO_4$	0·038	0·048	0·086	0·004
$MgCl_2+6H_2O$	0·092	$MgCl_2$	0·044	0·072	0·116	0·004
$CaCl_2+6H_2O$	0·094	$CaCl_2$	0·034	0·072	0·106	0·002
$MgSO_4+7H_2O$	0·089	$MgSO_4$	0·043	0·084	0·127	0·005
$Na_2CO_3+10H_2O$	0·133	Na_2CO_3	0·020	0·120	0·140	0·001
$CsSO_4+Al_2(SO_4)_3+24H_2O$	0·444	$CsSO_4+Al_2(SO_4)_3$	0·281	0·288	0·569	0·005

$ZnO \ldots\ldots k.10^6 = -0{\cdot}021$
$ZnO_2H_2 \ldots k.10^6 = -0{\cdot}042;\ \Delta = -0{\cdot}021$

$TeO_2 \ldots\ldots k.10^6 = -0{\cdot}018$
$TeO_3H_2 \ldots k.10^6 = -0{\cdot}034;\ \Delta = -0{\cdot}016$

$BaO \ldots\ldots k.10^6 = -0{\cdot}016$
$BaO_2H_2 \ldots k.10^6 = -0{\cdot}042;\ \Delta = -0{\cdot}026$

Dies besagt, dass in diesen Fällen die Differenz grösser zu sein scheint, als der Wirkung eines Wassermoleküles (—0·012) entspricht.

Die Erklärung ist vermuthlich darin gegeben, dass H in OH für ein Atom Wasserstoff stärker diamagnetisch ist als in H_2O und dass der Paramagnetismus von O im Oxyde durch die Bindung an H geschwächt wird.

D. Abhängigkeit des *k* von der Feldstärke.

Dass auch stark magnetische Lösungen sich von der Feldstärke unabhängig erweisen, ist bekannt, hingegen die Frage bezüglich fester Verbindungen noch eine offene.

Insbesondere hat Herr J. Königsberger für das Gebiet zwischen 1800 und 2200 [C. G. S.] an einer Reihe paramagnetischer Verbindungen eine solche Abhängigkeit erhalten.[1]

Ich habe daher eine grössere Anzahl von Bestimmungen bei Feldintensitäten im Intervalle von rund 6000 bis 10.000 [C. G. S.] gemacht und im Folgenden zusammengestellt, wobei hauptsächlich die stark paramagnetischen Substanzen herangezogen wurden, und im Anschlusse hieran die Resultate für metallisches Beryllium und Bor gegeben.

In den Tabellen bedeutet M^2 das Feldstärkenquadrat, p den direct abgelesenen, der Magnetisirungszahl proportionalen Zug in Grammen. Die Angabe für die grösste Feldstärke 10.000 [C. G. S.] ist aus Messungen mit einer Wismuthspirale erhalten und eine bloss approximative, die übrigen Werthe für M^2 wurden aus dem Verhältnisse der Stromstärken des den Elektromagneten magnetisirenden Stromes unter Zugrundelegung einer für die Mitte des Feldes bestimmten Magnetisirungscurve gefunden.

---

[1] J. Königsberger, Wied. Ann., 66, S. 734.

Substanz	$10^{-6}.M^2$	p	$100\frac{p}{M^2}$	Bemerkungen
Chromoxyd	100	1·408	1·4	Nicht remanent.
Cr_2O_3	80	1·12	1·4	
	60	0·82	1·3	
	38	0·53	1·4	
Manganoxyd	99	1·85	1·9	Nicht remanent.
MnO_2	80	1·51	1·9	
	60	1·12	1·9	
	38	0·73	1·9	
Manganchlorid	101	2·64	2·61	Enthielt Krystallwasser.
$MnCl_2$	80	2·08	2·60	Nicht remanent.
	60	1·55	2·59	
	38	1·02	2·61	
Eisensulfat	101	1·60	1·59	Nicht remanent.
$FeSO_4+7H_2O$	82	1·28	1·56	
	61	0·96	1·57	
	39	0 62	1·57	
Eisenoxyd	100	1·96	1·96	Aus besonders reinem Eisen durch längeres Glühen an der Luft erhalten, dunkelrothbraun.
Fe_2O_3	81	1·68	2·08	
	61	1·45	2·38	
	38	1·20	3·16	Remanent.
Eisenoxyd	100	4·42	4·4	Käufliches Sesquioxyd, rothbraun.
FeO_3	81	3·80	4·7	Remanent.
	61	3·21	5·3	
	38	2·52	6·6	
Kobaltsesquioxyd	100	2·17	2·17	Nicht remanent.
Co_2O_3	80	1·75	2·19	
	60	1·33	2·21	
	38	0·88	2·3	

Substanz	$10^{-6}.M^2$	p	$100\frac{p}{M^2}$	Bemerkungen
Kobaltsuperoxyd	101	6·70	6·7	Vielleicht vermischt mit anderen Oxydationsstufen.
Co_3O_4	81	5·50	6·8	
	61	4·34	7·2	
	38	3·10	7·1	Nicht remanent.
Kobaltchlorid	100	1·43	1·43	Enthielt Krystallwasser.
$CoCl_2$	80	1·13	1·41	
	60	0·83	1·39	Nicht remanent.
	38	0·53	1·40	
Nickeloxydul	100	1·04	1·04	Enthält wahrscheinlich noch andere Oxydationsstufen beigemengt.
NiO	80	0·82	1·03	
	60	0·61	1·01	
	38	0·40	1·04	
				Nicht remanent.
Nickeloxyd	100	0·763	0·76	Wie oben.
Ni_2O_3	80	0·575	0·72	Nicht remanent.
	60	0·430	0·71	
	38	0·291	0·76	
Ceroamonnitrat	100	0·130	0·13	Nicht remanent.
$Ce(NO_3)_3+2(NH_4)NO_3$	80	0·102	0·13	
	60	0·076	0·13	
	38	0·050	0·13	
Praseodymoxyd	100	0·512	0·51	Schwarzes Pulver.
Pr_4O_7	80	0·392	0·49	Nicht remanent.
	60	0·298	0·50	
	38	0·195	0·51	
Neodymoxyd	100	0·291	0·29	Enthält nach der Angabe des Herrn B. Brauner noch etwa 3% von Pr_2O_3.
Nd_2O_3	79	0·217	0·28	
	58	0·167	0·29	
	38	0·111	0·29	Weisses Pulver.
				Nicht remanent.

Substanz	$10^{-6}.M^2$	p	$100\frac{p}{M^2}$	Bemerkungen
Neodymamonnitrat	101	0·313	0·31	Rosa Pulver.
$Nd(NO_3)_3+2(NH_4)NO_3$	82	0 244	0·30	Nicht remanent.
	61	0·183	0·30	
	38	0·122	0·3	
Erbiumoxyd	100	8·64	8·6	Besonders reines Präparat von P. T. Cleve.
Er_2O_3	80	6·82	8·7	
	60	5·17	8·6	Rosa Pulver.
	38	3·35	8·8	Nicht remanent.
Erbiumoxyd	100	0·132	0·13	Altes Präparat, Gemisch verwandter Erden. Gelbbraunes Pulver.
Er_2O_3	80	0·102	0·13	
	60	0·077	0·13	
	38	0·052	0·14	Nicht remanent.
Erbiumnitrat	100	2·23	2·2	Aus dem Oxyd von H. P. T. Cleve.
$Er(NO_3)_3+5H_2O$	80	1·78	2·2	
	60	1·34	2·2	Rosa Krystalle.
	36	0·78	2·2	Nicht remanent.
Yttriumoxyd	101	0·175	0·17	Weisses Pulver von Herrn B. Brauner.
Y_2O_3	81	0·136	0·17	
	61	0·101	0·17	Nicht remanent.
	38	0·065	0·17	
Ytterbiumoxyd	99	2·66	2·6	Weisses Pulver, stammt von H. L. F. Nilson.
Yb_2O_3	86	2·17	2·5	
	72	1·88	2·6	Nicht remanent.
	53	1·33	2·5	
	38	0·98	2·6	
Ytterbiumnitrat	100	0·204	0·20	Farblose, sehr hygroskopische Kryställchen aus dem vorstehenden Yb_2O_3.
$Yb(NO_3)_3$ (?)	80	0·156	0·19	
	60	0·114	0·19	
	36	0·068	0·18	Nicht remanent.

Substanz	$10^{-6}.M^2$	p	$100\frac{p}{M^2}$	Bemerkungen
Gadoliniumoxyd	100	2·65	2·7	Gelbes Pulver, stammt von H. Marignac.
Gd_2O_3	82	2·11	2·7	
	62	1·59	2·6	Nicht remanent.
	38	0·94	2·5	
Gadoliniumnitrat	100	0·422	0·42	Aus dem vorhergehenden gewonnen. Weisse nadelförmige Kryställchen.
$Gd(NO_3)_3$ (?)	80	0·330	0·41	
	60	0·249	0·42	
	38	0·161	0·42	Nicht remanent.
Samariumnitrat	101	0·433	0·43	Aus dem Sa_2O_3, das von Herrn P. T. Cleve stammte.
$Sa(NO_3)_3$ (?)	81	0·338	0·42	
	60	0·250	0·42	Weisse Kryställchen mit gelblichem Stich.
	38	0·163	0·43	
				Nicht remanent.
Beryllium	100	1·021	1·02	Metallisches graues Pulver von Merck.
Be	72	0·817	1·13	
	38	0·577	1·52	Nicht merklich remanent.
Bor	100	0·067	0·067	Von H. Moissan, Paris. Amorphes dunkelbraunes Pulver.
B	71	0·053	0·074	
	38	0·039	0·103	Nicht merklich remanent.

Die Magnetisirungszahl erweist sich sonach bei den angeführten sehr stark magnetischen Verbindungen im Allgemeinen als von der Feldstärke im Bereiche von rund 6000 bis 10.000 [C. G. S.] völlig unabhängig.

Die einzige Ausnahme bildet Eisenoxyd (Fe_2O_3), das eine entschiedene Abnahme von k mit wachsender Feldstärke anzeigt. Bei den Kobaltoxyden scheint ebenfalls eine Andeutung gleichen Ganges vorzuliegen, doch fallen hiebei die Werthe zu nahe den Fehlergrenzen, als dass sich ein bestimmter Schluss ziehen liesse.

Das Eisenoxyd zeigte sich auch etwas remanent magnetisch, während alle übrigen Verbindungen auch nicht die geringste Verschiedenheit vor und nach der Magnetisirung mit der Wage erkennen liessen.

Im Gegensatze hiezu macht sich deutliche Abnahme des k bei den Elementen Beryllium und Bor bemerkbar. Freilich lässt sich hier nicht erweisen, wie stark dieselben durch Beimischungen verunreinigt waren, doch scheint die Änderung mit der Intensität des Feldes so gross zu sein, dass sie wohl den Elementen selbst zukommen dürfte.

E. Magnetisirungszahl und Atomvolumen.

Es wurde bereits vielfach vermuthet, dass eine Abhängigkeit der Susceptibilität vom Atomgewichte der Elemente existire, so insbesondere von L. Meyer und Th. Carnelley,[1] und speciell auf die Möglichkeit eines Zusammenhanges mit dem Atomvolumen hat neuerdings Herr J. Königsberger[2] hingewiesen.

Das nunmehr vorliegende Materiale über das magnetische Wesen der Elemente ermöglicht es, bereits genauere Beziehungen aufzustellen.

In der beigegebenen Tafel habe ich die Curve der Atomvolumina aufgezeichnet, und zwar bezeichnen die punktirten

---

[1] Vergl. Lothar Meyer, Die Atome und ihre Eigenschaften. 6. Aufl., S. 151.

[2] Wied. Ann., 66, S. 731.

Theile diejenigen Gebiete, für die nähere Anhaltspunkte fehlen. L. Meyer lässt hiebei die aufsteigende Spitze bei dem Atomgewicht von circa 175 weg, doch sprechen viele periodischen Eigenschaften (insbesondere auch die Linienzahlen in den Spectren der Elemente), sowie die kürzlich von mir vorgenommene Bestimmung des Atomvolumens des Erbium,[1] welche allerdings in Folge sehr starker Verunreinigung des Materiales ziemlich unsicher ist, entschieden dafür, dass eine solche Unterabtheilung im Gebiete der seltenen Erden zu machen sei.

Die + und —Zeichen geben den Para-, beziehungsweise Diamagnetismus an, die Pfeile das Anwachsen der betreffenden Eigenschaft.

Es fällt sofort auf, dass die stark magnetischen Elemente stets und nur in den Minimis und den diesen vorangehenden Theilen der Curve Platz finden. Eine bemerkenswerthe Ausnahme bildet bloss der Sauerstoff, der sich aber, wie aus den früher mitgetheilten Thatsachen hervorgeht, in den Verbindungen geradeso verhält, als wäre er ein diamagnetischer Körper.

Die Stellen grossen Atomvolumens entsprechen diamagnetischem Verhalten. Die Maxima beider magnetischen Qualitäten scheinen aber gegenüber den Extremen der Atomvolumencurve ein wenig nach links verschoben zu sein.

Bei den Atomgewichten von 75, 118, 207 zeigen sich Unregelmässigkeiten (secundäre Minima) der Curve. Die an diesen Stellen befindlichen Elemente sind entweder auffallend schwach diamagnetisch oder vielleicht ganz schwach paramagnetisch (Sn).

In der Gruppe der seltenen Erden wächst der Paramagnetismus allerdings regelmässig bis zum Gadolinium, aber auch noch darüber hinaus im Erbium und Ytterbium ist gleichfalls stark magnetisch. Es ist wahrscheinlich, dass diese letzten Substanzen wechselseitig stark vermengt oder überhaupt noch nicht einheitlich sind, und es können sehr wohl trotz der erhaltenen Resultate die Elemente mit dem Atomgewichte zwischen 160 und 180 thatsächlich diamagnetisch sein.

---

[1] Diese Sitzungsber., 8. Juni 1899.

Auch für das Yttrium[1] liegt die Annahme nahe, dass die untersuchten Substanzen keine einheitlichen waren.

Bezüglich der Gesammtgruppen der paramagnetischen Elemente scheint es, als wäre die 1., 3., 5., 7. (?) Abtheilung stärker magnetisch als die 2., 4., 6.

Mit der allgemeinen Abhängigkeit vom Atomvolumen steht es in Einklang, dass der Magnetismus mit sinkender Temperatur (Verkleinerung des Atomvolumens) zunimmt, sowie dass in Verbindungen, wo das Volumen zunimmt, die Susceptibilität fällt.

Vor Kurzem[2] haben die Herren F. Exner und E. Haschek mitgetheilt, dass aus ihren Messungen der Funkenspectra der Elemente eine deutliche Abhängigkeit der Linienzahl vom Atomgewicht erkennbar ist. Die gewonnene Curve, welche auch einen Zusammenhang mit dem Atomvolumen annehmen lässt, hat überall dort Maxima, wo das Atomvolumen gering, Minima, wo das letztere gross ist. Es scheint mir besonders beachtenswerth, dass auch hier die Extreme etwas nach links verschoben sind, das heisst die Maxima und Minima der Linienzahlen gerade mit denjenigen des Magnetismus zusammenfallen.

Wie aus jeder periodischen Eigenschaft, so lassen sich auch aus dem magnetischen Verhalten Wahrscheinlichkeitsrückschlüsse auf die Atomgewichte der Elemente machen.

So lässt sich schliessen, dass entsprechend den neueren Bestimmungen das Atomgewicht von Neodym[3] grösser sei als dasjenige von Praseodym, dass hingegen, entgegen den neueren Angaben, dasselbe von Nickel grösser sein sollte, als dasjenige von Kobalt.[4]

Gadolinium passt unter die Triade Ru, Rh, Pd.

Polonium und Radium erwiesen sich in den Verbindungen als magnetisch. Wenn diese Ergebnisse nicht auf Verunreini-

---

[1] Vergl. diese Sitzungsber., 8. Juni 1899.

[2] F. Exner und E. Haschek, XVI. Mittheilung, diese Sitzungsber. Juni 1899.

[3] Vergl. C. Jones, Wied. Beibl., 23, S. 205.

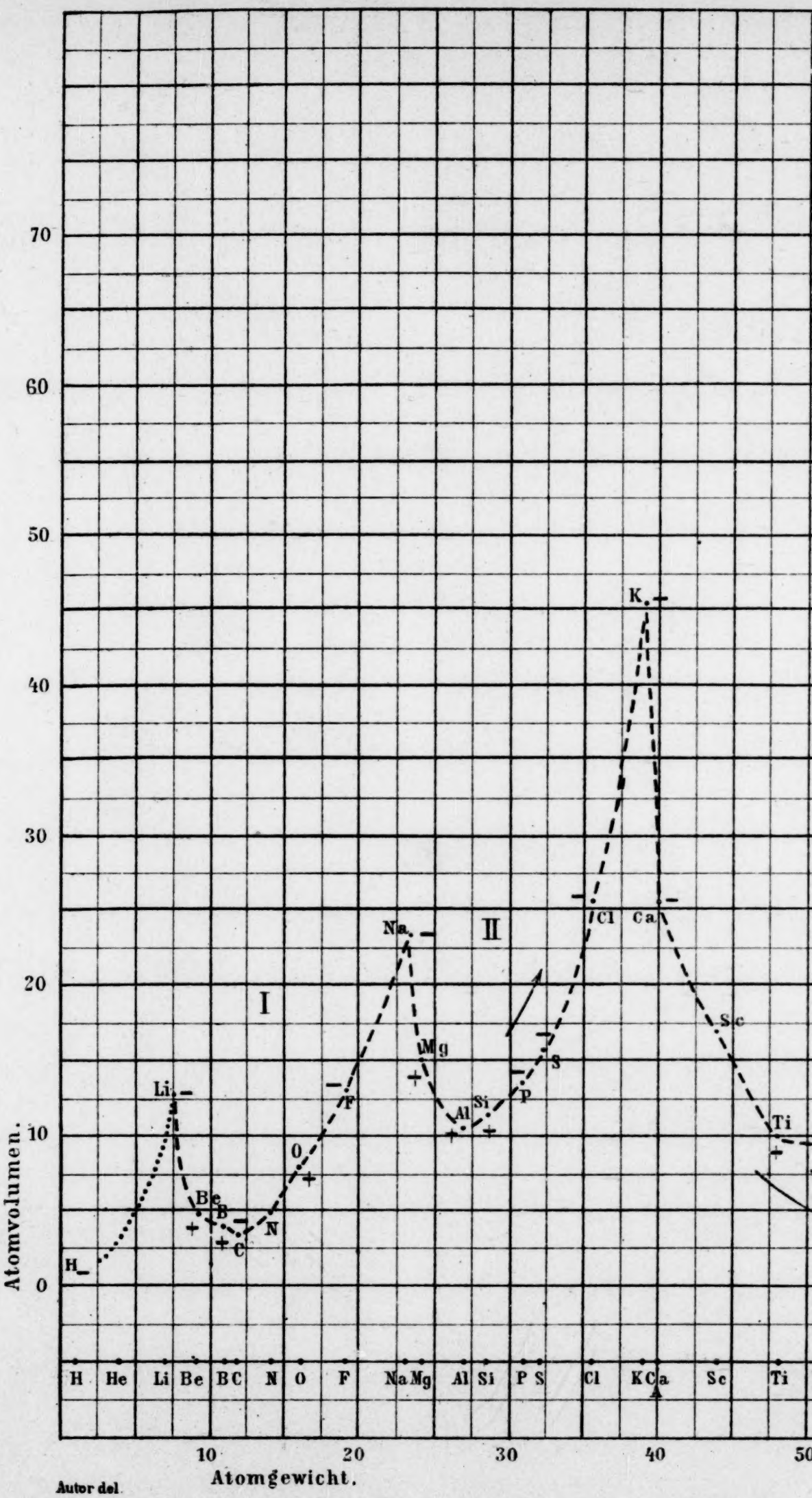
[4] Vergl. hiezu die Einwände gegen diese Bestimmungen, welche Cl. Winkler, Zeitschr. für anorg. Chemie, 17, S. 236 macht.

gungen mit einem bekannten paramagnetischen Element zurückzuführen sind, so wäre zu vermuthen, dass diese beiden in einem Minimum des Atomvolumens Platz zu finden hätten, das heisst ein Atomgewicht zwischen 180 und 190 oder von 230 aufwärts haben könnten.

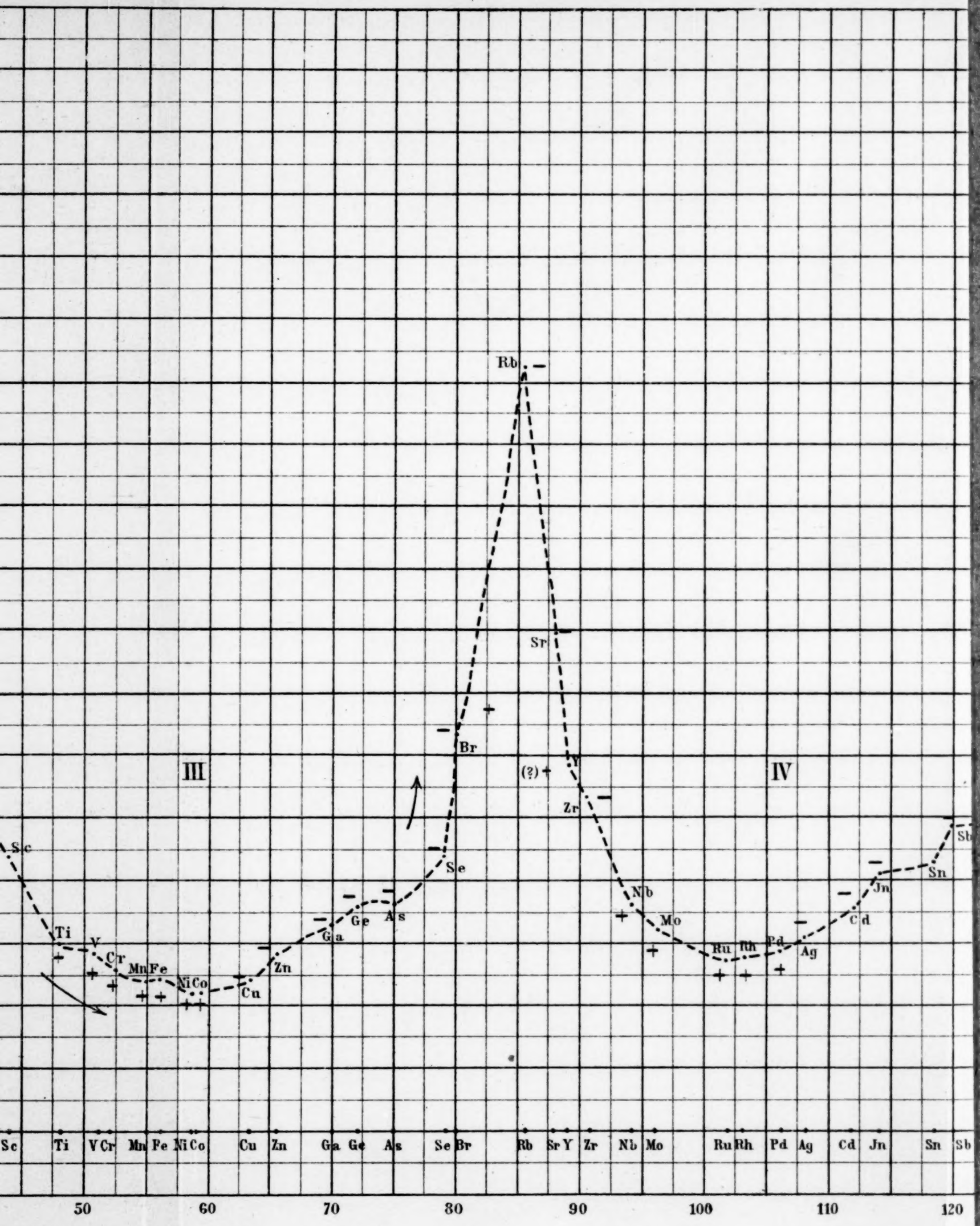
Weiteren Einblick in das magnetische Wesen der Elemente versprechen die im Zuge befindlichen Untersuchungen an Lösungen und Amalgamen.

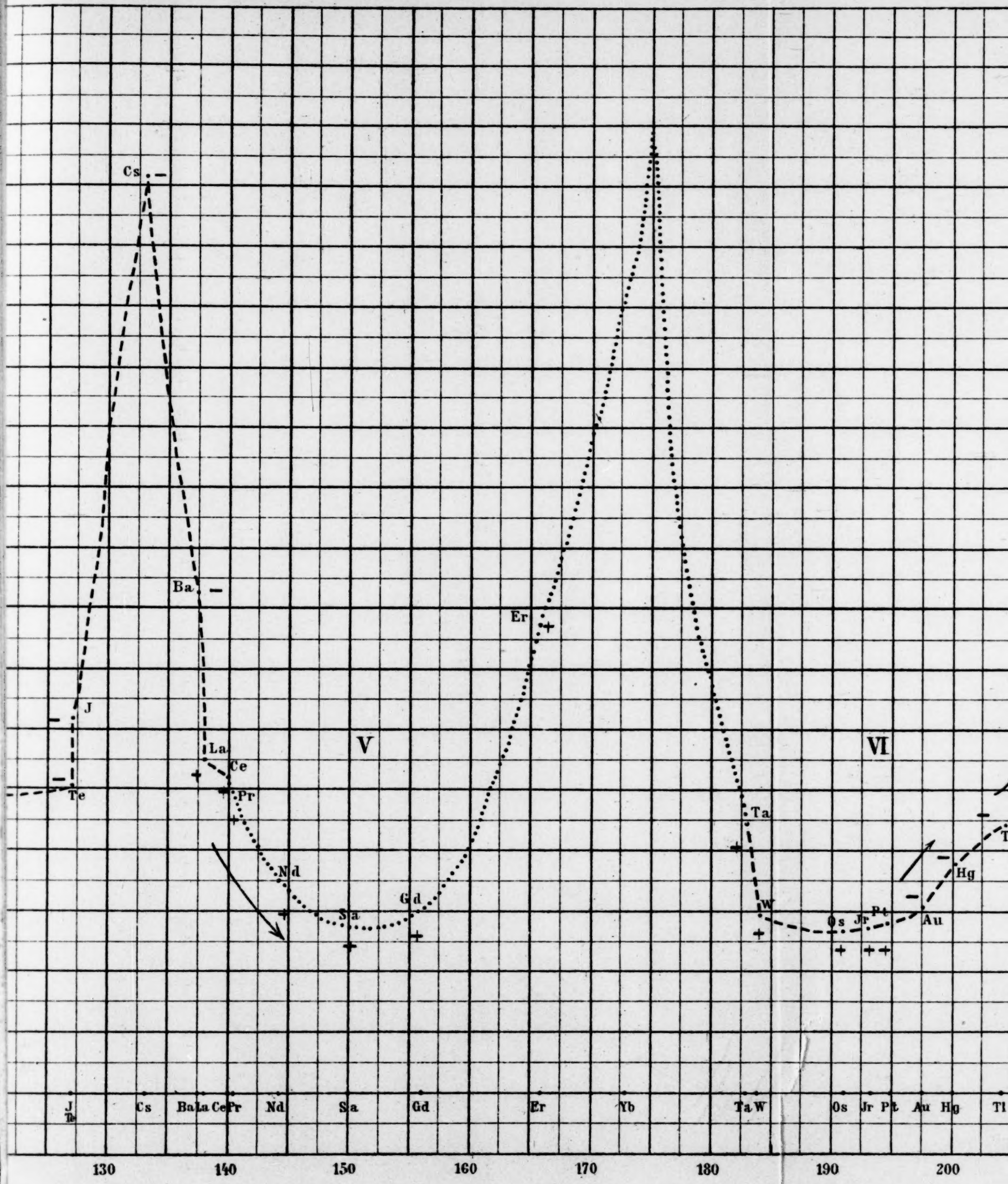
following page
for the microfilm
t is photographed
x posures

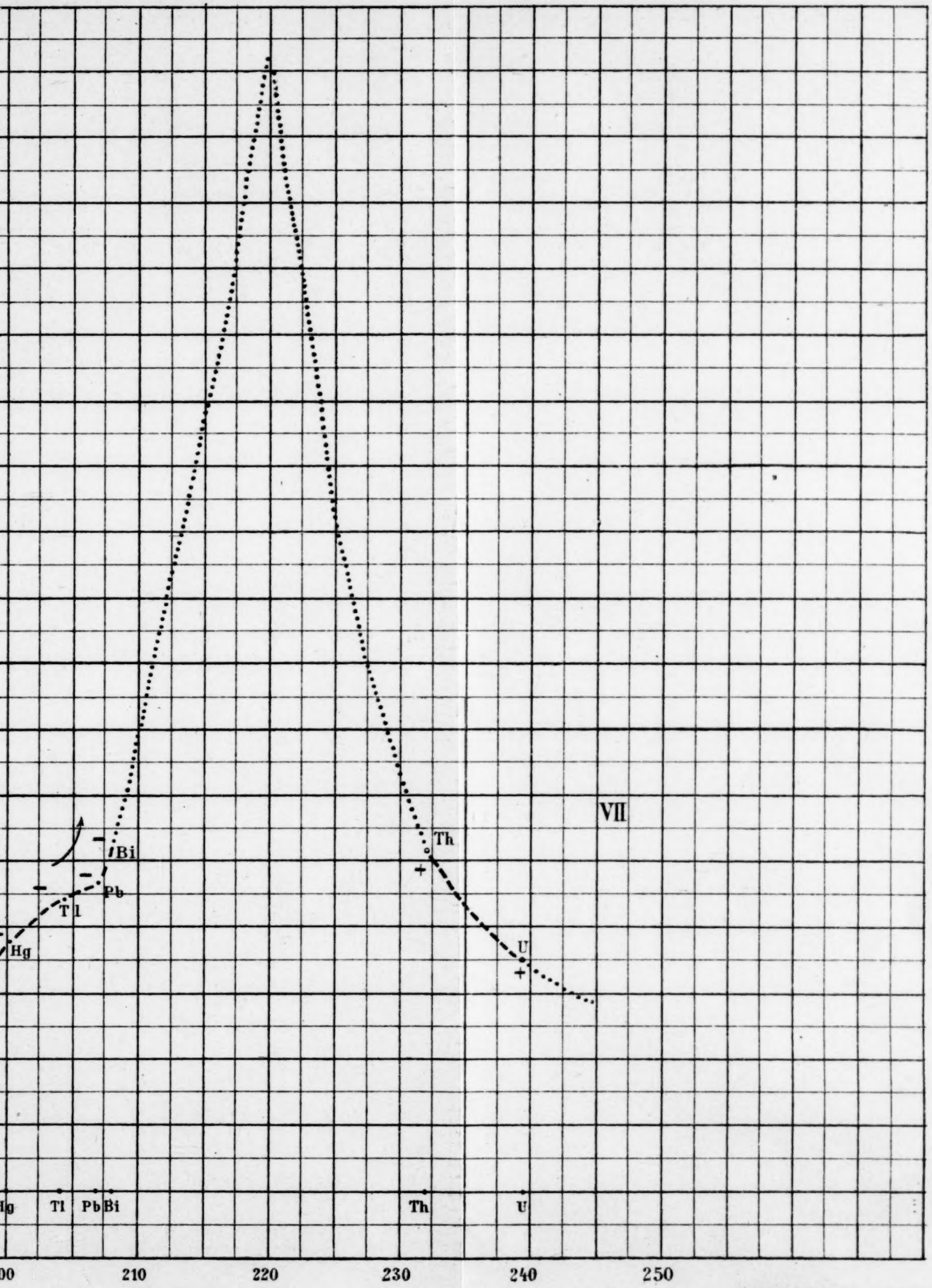
Because the
is Too big , t
machine
in 2 ex


70
60
50
40
30
20
10
0
Atomvolumen.
K
Na
Cl
Ca
Sc
Ti
Mg
S
Si
P
Al
Li
F
O
Be
B
C
N
H
I
II
H He Li Be BC N O F Na Mg Al Si P S Cl KCa Sc Ti
10 20 30 40 50
Atomgewicht.

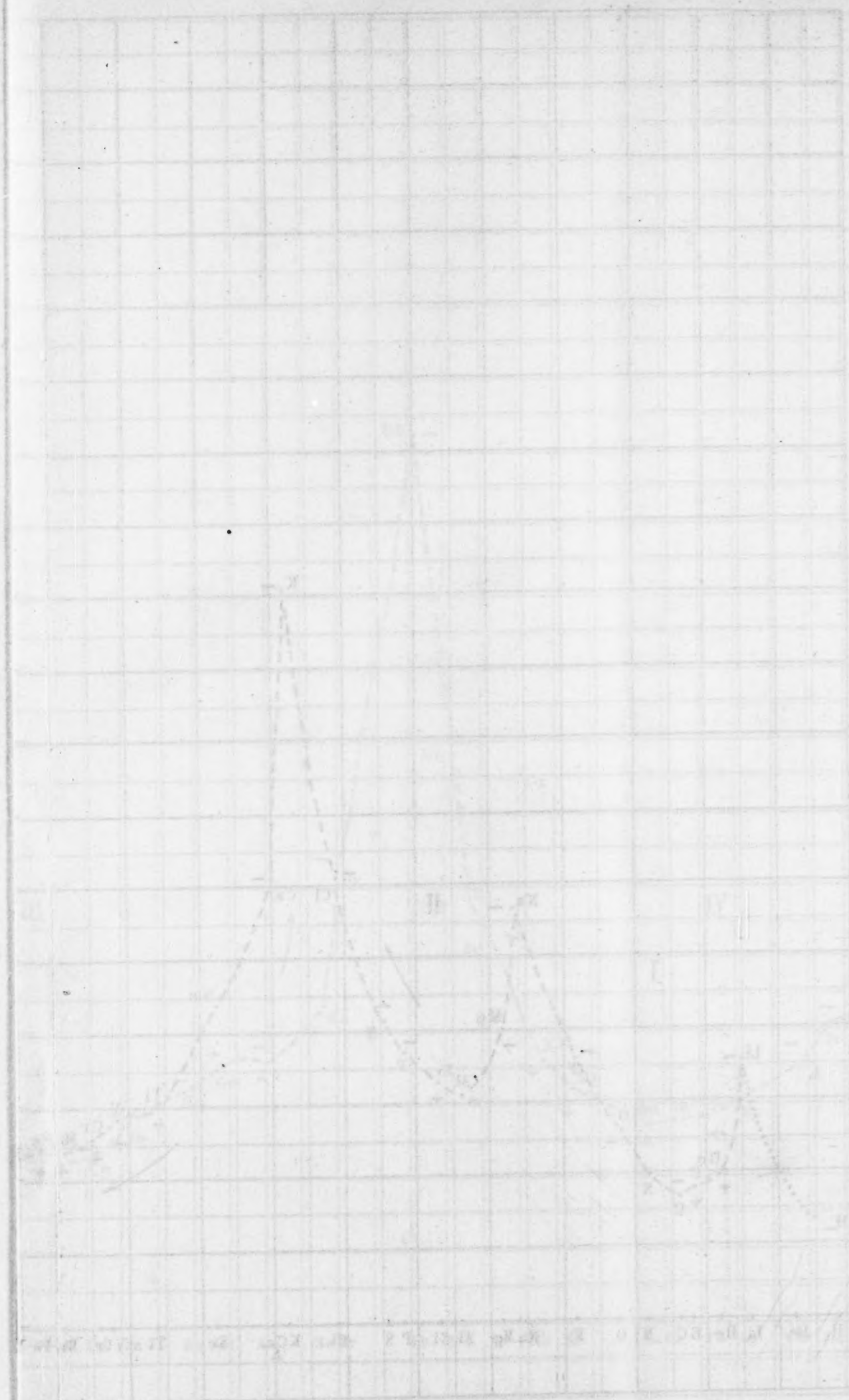
Autor del.


Rb
Sr
Br
(?)
Y
Zr
III
IV
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Ni
Co
Cu
Zn
Ga
Ge
As
Se
Nb
Mo
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
Jn
Sn
Sb
Sc Ti V Cr Mn Fe Ni Co Cu Zn Ga Ge As Se Br Rb Sr Y Zr Nb Mo Ru Rh Pd Ag Cd Jn Sn Sb
50
60
70
80
90
100
110
120


Cs
Ba
J
Te
La
Ce
Pr
Nd
Sa
Gd
Er
V
Ta
W
Os
Jr
Pt
Au
Hg
VI
J Te
Cs
Ba La Ce Pr
Nd
Sa
Gd
Er
Yb
Ta W
Os Jr Pt
Au
Hg
Tl
130
140
150
160
170
180
190
200



Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.



Über Condensation von Glyoxal mit Isobutyraldehyd

(vorläufige Mittheilung)

von

Erich v. Hornbostel und **Eduard O. Siebner.**

Aus dem Laboratorium des Herrn Hofrathes Prof. A. Lieben, an der k. k. Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1899.)

Nachdem zahlreiche, im hiesigen Laboratorium ausgeführte Arbeiten die Condensirbarkeit der einfachen Aldehyde der Fettreihe zu Aldolen erwiesen hatten, schien es nicht uninteressant, diese Versuche auch auf das Glyoxal auszudehnen. Auf Anrathen des Herrn Hofrathes Lieben unternahmen wir es, Glyoxal zunächst mit Isobutyraldehyd zu condensiren.

Der Isobutyraldehyd wurde nach Fossek,[1] das Glyoxal nach Forcrand[2] (verbesserte Methode von Pollak[3]) dargestellt, mit der Modification, dass wir mit Umgehung der Bleiacetatfällung die Säuren in Form ihrer Kalksalze durch Alkohol ausschieden.

Die Condensation wurde in alkoholischer Lösung von Glyoxal und Isobutyraldehyd mittelst concentrirter wässeriger Pottaschelösung ausgeführt, wobei wir zwei Moleküle Isobutyraldehyd auf ein Molekül Glyoxal berechneten. Wir erhielten ein Condensationsproduct, das bei 21 *mm* bei 110° C. überging; es bildete eine farblose, etwas dickliche Flüssigkeit; ein zweites Product ging bei 139° C. (21 *mm*) als schwach gelblich gefärbter Syrup über, der nach kurzem Stehen zu einem

[1] Monatshefte für Chemie, II, 614.

[2] Bull. *41*, 240.

[3] Monatshefte für Chemie, XV, 470.

Krystallbrei erstarrte (Schmelzpunkt 54° C.). Die Elementaranalyse beider Fractionen stimmte auf die Formel $C_{10}H_{18}O_4$. Die von Herrn Dr. L. Kohn[1] mit liebenswürdiger Bereitwilligkeit nach seiner neuen Methode ausgeführte Dampfdichtenbestimmung ergab für die niedrigsiedende Fraction das Moleculargewicht 202, für die höhersiedende 404 und nach längerem Erhitzen 202. Wir glauben beobachtet zu haben, dass die beiden Producte unter geeigneten Umständen in einander übergehen.

Sowohl bei der Reduction des Productes $C_{10}H_{18}O_4$, als bei der Condensation von Isobutyraldehyd und Glyoxal mit alkoholischem Kali erhielten wir ein farbloses, krystallisirtes Product vom Schmelzpunkt 123—124° C., Siedepunkt 184° C. (16 *mm*), dessen Elementaranalyse auf die arithmetische Formel $C_{10}H_{19}O_4$ stimmte, über dessen Constitution wir aber bisher keine Aufklärung erlangen konnten.

Bei der Oxydation des Productes $C_{10}H_{18}O_4$ in neutraler wässeriger Lösung mit einer wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat erhielten wir Dimethylmalonsäure und als Nebenproduct in geringer Ausbeute ein Keton, in dem wir Diisopropylketon vermuthen.

Der Versuch, den Körper $C_{10}H_{18}O_4$ mit Hydroxylaminchlorhydrat zu oximiren, ergab ein negatives Resultat. Ebenso wenig reagirte der Körper mit Phenylhydrazin.

Das Condensationsproduct reducirte ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, während das Reductionsproduct nur geringe Silberabscheidung zeigte. Brom wurde von keinem der beiden Producte addirt.

Indem wir zum Schlusse unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Ad. Lieben, für seine liebenswürdige Unterstützung unseren besten Dank ausdrücken, möchten wir uns sowohl die eingehendere Untersuchung der beschriebenen Condensationsproducte, als auch die Condensation von Glyoxal mit anderen Aldehyden als Arbeitsgebiet gewahrt wissen.

[1] Monatshefte für Chemie.

Beiträge zur Kenntniss der Eiweisskörper der Kuhmilch

(II. Mittheilung)

von

Dr. **Karl Storch,**

a. o. Professor am k. und k. Militär-Thierarznei-Institute und der thierärztlichen Hochschule in Wien.

Aus dem physiologischen Laboratorium des k. und k. Militär-Thierarznei-Institutes und der thierärztlichen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1899.)

Die in diesen Sitzungsberichten (mathem.-naturw. Classe, Bd. CVI, Abth. III, Mai 1897) von mir veröffentlichten Untersuchungen über die Eiweisskörper der Kuhmilch haben das Ergebniss gehabt, dass das Caseïnogen durch Sättigung der Kuhmilch mit Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Chlornatrium nicht im unveränderten Zustande sich aussalzen lässt, wenn jedes dieser Salze für sich angewendet wird, sondern dass es in zwei phosphorhältige Substanzen gespalten wird.

Um die Natur dieser von mir vorläufig mit *a* und *b* bezeichneten Eiweisssubstanzen näher kennen zu lernen, war es nothwendig, dieselben rein darzustellen, sie der Elementaranalyse zu unterziehen und ihr chemisches Verhalten zu prüfen. Zu dem Behufe wurden folgende Untersuchungen vorgenommen.

A. Untersuchung der Substanz *a.*

1. Reindarstellung.

Um eine für die Untersuchungen hinreichende Menge der Substanzen *a* und *b* zu erhalten, wurden 500 cm^3 frische Vollmilch mit der dreifachen Menge concentrirter Natriumsulfat-

lösung und mit etwas Hühnereiweiss vermengt und bei 100° C. zur Coagulation gebracht. Die von dem ausgeschiedenen Albumen, Lactalbumin (und Sebelien's Lactoglobulin) und Fett durch Filtration befreite Molke wurde mit concentrirter Glaubersalzlösung, welcher Essigsäure zugesetzt worden war, vorsichtig neutralisirt und dann mit überschüssigem krystallisirten Natriumsulfat so lange gerührt, bis die Substanz *a* vollständig ausgesalzen war. Es ist hiezu ein grösserer Zeitaufwand nothwendig, wie in der ersten Mittheilung angeführt worden ist.

In das klare Filtrat der Substanz *a* wurde festes Magnesiumsulfat im Überschuss eingetragen. Nach halbstündigem Rühren schied sich die Substanz *b* aus.

Die auf dem Filter gesammelte Substanz *a* wurde mit concentrirter Natriumsulfatlösung gewaschen, in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und auf den Dialysator gebracht. Das Diffusat wurde zuerst nach vier Stunden, dann täglich gewechselt. Um die Fäulniss zu hindern, wurde der Substanz von Zeit zu Zeit pulverisirtes Thymol zugesetzt. Nach viertägigem Dialysiren trübt sich die Flüssigkeit milchig, und nach 9—10 Tagen hat sich in dem inneren Gefässe eine mehrere Millimeter hohe Schichte eines feinen weissen Niederschlages auf dem Boden angesammelt. Der Niederschlag wurde wiederholt aufgerührt, und trotzdem enthielt die Flüssigkeit noch nach 16tägigem Dialysiren Sulfate, und es gelang nicht, auch durch länger fortgesetztes Dialysiren die schwefelsauren Salze vollständig zu entfernen. Die äussere Flüssigkeit enthält trotz täglichen Wechsels noch bis zum zehnten Tage nachweisbare Mengen von schwefelsauren Salzen.

Wird die milchige Flüssigkeit, welche sich aus der Lösung der Substanz *a* am vierten Tage der Dialyse gebildet hat, tropfenweise mit sehr verdünnter Essigsäure versetzt, so entsteht ein sehr feiner Niederschlag, welcher sich in überschüssiger Essigsäure wieder löst, und trägt man in die milchige Flüssigkeit Natriumsulfat ein, so scheidet sich die Substanz *a* in Form von grossen Flocken aus. Aber die ausgeschiedene Substanz *a* löst sich nicht mehr vollständig in verdünnter Natriumsulfatlösung auf.

Lässt man nach 16—21tägigem Dialysiren etwas von der über der ausgeschiedenen Substanz *a* stehenden, klaren Flüssigkeit auf erwärmtem Platinblech langsam abdunsten, so bleibt ein Rückstand zurück, welcher beim Erhitzen Kohle und nach starkem Glühen auch Asche zurücklässt. In der Mutterlauge der Substanz *a* ist also sowohl ein Theil der Substanz *a*, als auch des Natriumsulfates in Lösung geblieben.

Die Substanz *a* geht ohne Anwendung fäulnisswidriger Mittel sehr rasch in Fäulniss über. Abgesehen von den Fäulnissgasen passiren Zersetzungsproducte die Pergamentmembran, und schliesslich tritt sogar Trübung im Diffusat ein (Mikroorganismen). Eine solche Erscheinung sah ich während der Sommermonate, wenn kein Chloroform oder Thymol zugesetzt wurde, schon nach 3—4 Tagen auftreten.

Nach 16—21tägigem Dialysiren wurde die ausgeschiedene Substanz *a* auf dem Filter gesammelt und so lange mit Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Sulfatreaction mehr aufwies, d. i. bis jede Spur der Mutterlauge beseitigt war.

Die zuerst auf dem Filter und dann im Exsiccator getrocknete Substanz *a* stellt eine weissliche körnige Masse von saurer Reaction dar. Wird eine kleine Portion derselben auf dem Platinblech bei steigender Hitze langsam erhitzt und dann geglüht, bo bleibt eine kaum bemerkbare Spur eines Rückstandes zurück (Metaphosphorsäure).

2. Elementaranalyse.

Für die Zwecke der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung wurden circa 2 *g* ausgeglühtes, basisch phosphorsaures Calcium [$Ca_3(PO_4)_2$] auf der Achatschale fein verrieben, ins Platinschiffchen gebracht und im Trockenkasten bei der constanten Temperatur von 110° C. durch $1^1/_2$ Stunden, d. i. so lange bis durch vorgenommene Wägungsproben kein Wasserverlust mehr zu constatiren war, getrocknet, im Exsiccator abgekühlt und dann genau gewogen. Auf schwarzem Glanzpapier wurden hierauf circa 0·3 *g* der trockenen und feingepulverten Substanz *a* mit dem Calciumphosphat innig gemischt, ins Schiffchen gethan, bis zum constantem Gewichte

bei 110° C. getrocknet und genau gewogen. Die durch Subtraction der beiden Gewichte berechnete Menge der Substanz *a*, welche zur Verbrennung verwendet wurde, betrug stets 0·25 bis 0·28 *g*.

Nun wurde zur Verbrennung geschritten. Die Verbrennung geschah in einer 84 *cm* langen Glasröhre in trockenem Sauerstoff. Vor dem Schiffchen befand sich eine circa 50 *cm* lange Kupferoxydschichte und vor dieser eine 13 *cm* lange, im trockenen Wasserstoffstrome frisch ausgeglühte Spirale aus Kupferblech. Bei der Verbrennung wurden alle bekannten Cautelen berücksichtigt.

Der Stickstoff wurde nach Dumas' Methode, der Schwefel und Phosphor in der bekannten Weise mittelst Schmelzen der Substanz *a* mit Ätzkali und Salpeter und Bestimmung von Schwefelsäure und Pyrophosphorsäure in der Schmelze bestimmt.

Es wurden überall Doppelanalysen ausgeführt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	C	H	N	S	P	O
Analyse 1	54·44	6·81	14·81	0·63	0·80	22·51
Analyse 2	54·42	6·80	14·82	0·64	0·78	22·54

3. Chemisches Verhalten.

1. Wird die Substanz *a* zwischen feuchtem violetten Lackmuspapier gepresst, so lässt sie rothe Flecke zurück, sie reagirt also sauer.

2. Übergiesst man eine kleine Probe der Substanz *a* im Reagenscylinder mit Wasser, schüttelt länger und filtrirt, so lassen sich im Filtrate kaum Spuren eines Eiweisskörpers nachweisen, die Substanz *a* ist also in Wasser fast unlöslich.

3. Die Substanz *a* wird leicht durch Alkalien in Lösung gebracht; setzt man nur so wenig Alkali hinzu, dass die Substanz eben gelöst wird, so erhält man eine neutral reagirende Lösung, welche beim Kochen nicht gerinnt.

4. Setzt man zu den Lösungen der Substanz *a* Essigsäure bis zur sauren Reaction zu, so tritt Fällung ein.

5. Die Substanz *a* wird auch durch Neutralsalze, wie Globulin, in Lösung gebracht; bringt man die Substanz durch

Natriumsulfat in Lösung und kocht diese Lösung, so tritt Gerinnung ein.

6. Die Substanz löst sich in concentrirter Salzsäure, beim Verdünnen mit Wasser tritt wieder ein Niederschlag auf.

7. Wird die Substanz mit möglichst wenig Alkali gelöst, mit zwei Tropfen Glycerin-Labextract und mit einigen Tropfen Chlorcalciumlösung versetzt, so tritt beim Erwärmen auf 44° C. Labgerinnung ein.

8. Die Lösungen der Substanz *a* geben die allen Albuminstoffen gemeinsamen Reactionen.

9. Die Substanz ist in concentrirter Natriumsulfat-, Magnesiumsulfat- und Chlornatriumlösung unlöslich.

10. Mit möglichst wenig Kalkwasser geht die Substanz *a* in Lösung, die Reaction ist neutral. Ebenso verhält sie sich gegenüber der Sodalösung.

11. Die Substanz ist in der Lösung des phosphorsauren Natrons (Na_2HPO_4) löslich.

12. Die neutralen Lösungen der Substanz *a* werden durch Alkohol gefällt.

13. In verdünnter Salzsäure (0·8%) bleibt die Substanz *a* ungelöst. Auch im Filtrat der lange Zeit mit 0·8% Salzsäure geschüttelten Substanz ist kein Eiweiss nachzuweisen.

14. In concentrirter Lösung von Natrium- und Magnesiumsulfat ist die Substanz *a* unlöslich.

B. Untersuchung der Substanz *b*.

1. Reindarstellung.

Nach dem Ausfällen der Substanz *a* mit Natriumsulfat wurde aus dem Filtrate die Substanz *b* durch Sättigung mit Magnesiumsulfat ausgesalzen, der Niederschlag auf dem Filter mit concentrirter Bittersalzlösung gewaschen, hierauf in wenig Wasser gelöst und dann in derselben Weise wie die Substanz *a* unter öfterem Zusatze von Thymol dialysirt.

Die Dialyse nahm vier Wochen, also fast die doppelte Zeit im Vergleiche zur Substanz *a*, in Anspruch. Erst dann war in dem täglich gewechselten Diffusatwasser keine Spur von Schwefelsäure, beziehungsweise Magnesia nachzuweisen. Die

Lösung selbst blieb während der ersten 14 Tage der Dialyse vollkommen klar. Erst nachdem weder im inneren, noch im äusseren Gefässe Magnesiumsulfat mehr nachzuweisen war, sammelte sich eine geringe Menge eines feinen Niederschlages auf der Pergamentmembran an.

Der Niederschlag wurde durch Filtration von dem gelöst verbliebenen Theile getrennt, getrocknet und für sich aufbewahrt, das Filtrat wurde auf dem Wasserbade bei 40° C. bis zur Trockne abgedunstet. Es blieb ein Rückstand, dessen Menge annähernd viermal mehr als die des durch die Dialyse erhaltenen Niederschlages betrug, zurück. Ob dieser Körper mit der in Lösung gebliebenen Substanz identisch ist oder eine dritte Substanz darstellt, sollen spätere Untersuchungen darthuen.

Die Substanz *b* unterscheidet sich hiedurch wesentlich von der Substanz *a*, indem sie dieser gegenüber auch in der von Mittelsalzen befreiten Flüssigkeit grösstentheils gelöst bleibt.

Auf Platinblech erhitzt, lässt der ausgefallene Theil und der in Lösung gebliebene kaum einen bemerkbaren Rückstand zurück (Metaphosphorsäure).

2. Elementaranalyse.

Die Elementaranalyse wurde nur bei dem in Lösung gebliebenen Theile ausgeführt. Die des ausgefallenen Antheils soll erst vorgenommen werden, bis eine genügende Menge Material gesammelt worden ist.

Die Analysen wurden genau so durchgeführt wie bei der Substanz *a*. Die Resultate derselben sind aus der nachfolgenden Tabelle zu ersehen.

	C	H	N	S	P	O
Analyse 1	49·15	5·90	14·10	1·57	2·08	27·14
» 2	49·10	5·92	14·16	1·60	2·09	27·13

3. Chemisches Verhalten der Substanz *b*.

Die im Dialysator nicht ausgefallene Substanz *b* zeigt das folgende chemische Verhalten:

1. Das Dialysat der Substanz *b* reagirt schwach sauer, ebenso reagirt die durch Abdunstung dieses Dialysates bei

niederer Temperatur erhaltene Substanz in wässeriger Lösung sauer.

2. Die Lösung in Wasser gerinnt beim Kochen nicht.

3. Die wässerige Lösung trübt sich nach reichlichem Zusatz von Essigsäure.

4. Durch wenig Alkali bleibt die Substanz in Lösung; die Lösung ist neutral.

5. Die Substanz ist in Lösungen der Neutralsalze (auch in concentrirten) löslich; diese Lösungen gerinnen beim Kochen.

6. Aus einer mit Alkali bereiteten, neutralen Lösung wird die Substanz mit Essigsäure gefällt; in überschüssiger Essigsäure löst sich der Niederschlag nicht.

7. Die Substanz löst sich in überschüssiger Salzsäure und Salpetersäure und in Eisessig.

8. Ihre neutralen Lösungen werden durch Alkohol gefällt.

9. Ihre alkalische Lösung reducirt Kupfersulfat nicht.

10. In concentrirter Natriumsulfat- und Magnesiumsulfatlösung (combinirt) ist die Substanz *b* unlöslich.

11. Verdünnte Salzsäure ($0 \cdot 8\%$) spaltet die Substanz *b* in einen darin löslichen und einen unlöslichen Theil. Wird der gelöste Theil von dem ungelösten durch Filtration getrennt und wird ihm Ammoniakflüssigkeit zugefügt, so scheidet er sich in Form einer Trübung aus. Eine Fällung ruft in der Flüssigkeit auch der Alkohol und im Überschuss eingetragenes Magnesiumsulfat hervor.

Der Niederschlag, welcher nach dem Behandeln der Substanz *b* mit verdünnter Salzsäure entsteht und auf dem Filter zurückbleibt, ist in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren unlöslich, in Alkalien dagegen löslich. Diese Lösung gibt die Biuret- und Millon'sche Reaction.

C. Schlussbemerkungen.

In der nebenstehenden Tabelle sind die arithmetischen Mittel der früher angeführten Resultate der Elementaranalysen der Substanzen *a* und *b* nebeneinandergestellt und ausserdem sind noch die Werthe der Elementaranalyse des Caseïns nach Hammarsten beigefügt.

	Substanz *a*	Substanz *b*	Casein
C.....	54·43	49·125	53·0
H.....	6·805	5·91	7·0
N.....	14·815	14·13	15·7
S.....	0·635	1·585	0·8
P.....	0·79	2·085	0·85
O.....	22·525	27·135	22·65

Sowohl die Substanz *a*, als die Substanz *b* unterscheidet sich im Kohlenstoffgehalt von dem ursprünglichen Caseïn. Die Substanz *a* hat einen höheren, die Substanz *b* einen niedereren Kohlenstoffgehalt.

Der Wasserstoffgehalt ist durchgängig niederer als der des Caseïns, ebenso der Stickstoffgehalt, besonders bei der Substanz *b*.

Der Schwefelgehalt der Substanz *a* ist etwas geringer als der des Caseïns, dagegen der der Substanz *b* nahezu doppelt so gross.

Der Phosphorgehalt ist bei der Substanz *a* etwas geringer, dagegen in der Substanz *b* nahezu $2^1/_2$ mal so gross als beim Caseïn.

Der Sauerstoffgehalt ist bei der Substanz *a* nur wenig niederer als beim Caseïn, dagegen bei der Substanz *b* bedeutend grösser.

Die Substanz *a* ist durch ihre chemische Zusammensetzung, saure Reaction, Unlöslichkeit in Wasser und concentrirten Natriumsulfat-, Magnesiumsulfat- und Chlornatriumlösungen, ihre Löslichkeit in sehr wenig Alkali, Soda und Kalkwasser bei neutraler Reaction und dass solche Lösungen in der Siedehitze nicht gerinnen, charakterisirt. Sie ist ein Nucleoalbumin.

Die Substanz *b* ist nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten gegen Wasser, Säuren, Alkalien und Neutralsalze, namentlich weil sie durch $0·8\%$ige Salzsäure in zwei Theile gespalten wird, von denen der in Lösung gebliebene durch überschüssiges Ammon und durch Alkohol gefällt wird und die Eigenschaften des Histons und der ungelöste die des Nucleïns besitzt, ein Nucleohiston und somit zu den Nucleoproteïden zu rechnen.

Um die Substanzen *a* und *b* besser mit einander vergleichen zu können, sind ihre Eigenschaften und Zusammensetzung in nachfolgender Tabelle nebeneinandergestellt worden.

Die Substanz *a* ist, wie wir gesehen haben, ein Nucleoalbumin und die Substanz *b* ein Nucleohiston.

	Substanz *a*	Substanz *b*
1. In Wasser	unlöslich	löslich
2. Reaction	sauer	sauer
3. In verdünnten Salzlösungen	löslich	löslich
4. In concentrirten Salzlösungen	unlöslich	löslich
5. In concentrirter Natrium- und Magnesiumsulfatlösung (comb.)	unlöslich	unlöslich
6. In Alkalien, Kalkwasser, Sodalösung und Natriumphosphatlösung	löslich	löslich
7. In concentrirter Salzsäure . .	löslich	löslich
8. In verd. 0·8% iger Salzsäure	unlöslich	gespalten in eine lösliche und eine unlösliche Substanz
9. Lösung in Wasser	—	gerinnt beim Kochen nicht
10. Lösung in wenig Alkali bei neutraler Reaction	gerinnt beim Kochen nicht	gerinnt beim Kochen nicht
11. Lösung in Neutralsalzen . . .	gerinnt beim Kochen	gerinnt beim Kochen
12. Neutralreagirende Lösung mit Cl_2Ca und Labextract versetzt	gerinnt	gerinnt nicht
13. Lösung mit Essigsäure bis zur sauren Reaction versetzt	wird gefällt	wird gefällt
14. Alkalische Lösung	reducirt $CuSO_4$ nicht	reducirt $CuSO_4$ nicht
15. Neutrale Lösung	durch Alkohol gefällt	durch Alkohol gefällt.

Vergleicht man die elementare Zusammensetzung der Substanzen *a* und *b* mit der des Caseïns (Hammarsten), so ergeben sich folgende Unterschiede:

	Substanz *a*	Substanz *b*
C-Gehalt	etwas grösser	etwas kleiner
H- »	etwas geringer	geringer
N- »	etwas geringer	geringer
S- »	etwas grösser	fast doppelt so gross
P- »	etwas geringer	$2^1/_2$ mal so gross
O- »	wenig geringer	bedeutend grösser.

Über die Umlagerung des Bisisopropylazimethylens in ein Pyrazolinderivat (4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin)

von

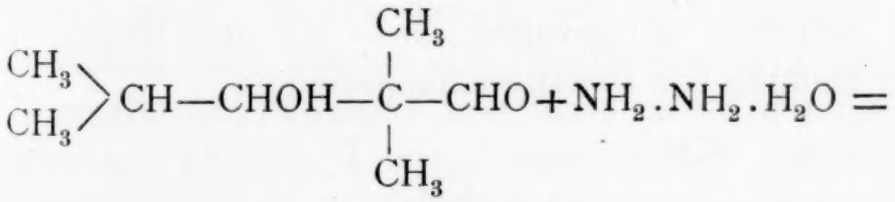
Adolf Franke.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

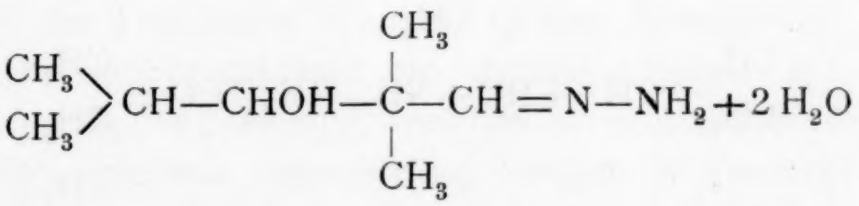
(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. October 1899.)

In einer früheren Abhandlung[1] habe ich über Versuche berichtet, die ich in der Absicht ausgeführt hatte, aus dem Isobutyraldol durch Einwirkung von Hydrazinhydrat das Hydrazon dieses Aldols, eventuell durch Wasserabspaltung aus diesem das 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin darzustellen:

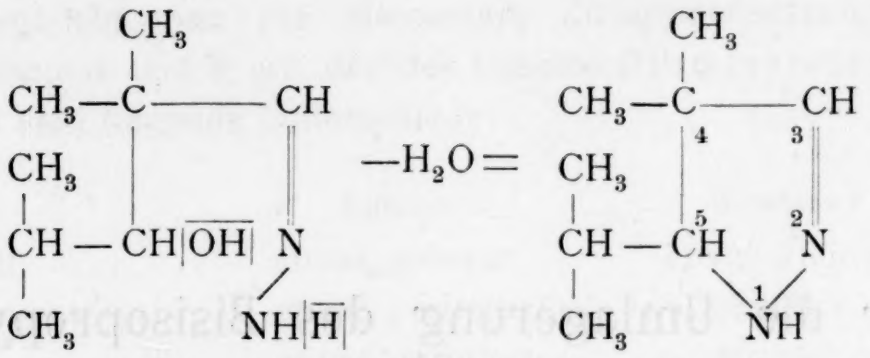


Isobutyraldol



Hydrazon des Isobutyraldols

[1] Monatshefte für Chemie, XIX, 578 ff.

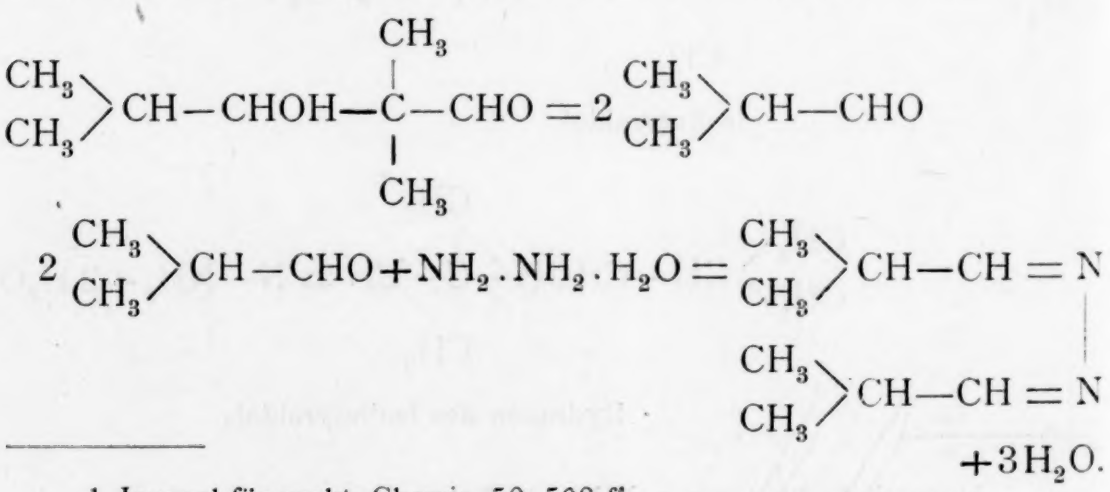


4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin.

Es war dieser Reactionsverlauf im Hinblick auf die grundlegenden Arbeiten von Curtius und dessen Schülern,[1] welche aus Hydrazinhydrat und verschiedenen, dem Isobutyraldehyd ähnlich constituirten [1, 3]-Verbindungen Körper mit geschlossener Atomgruppirung erhalten hatten, nicht unwahrscheinlich, und ich erhielt in der That bei der Einwirkung von wässerigem Hydrazinhydrat auf das Isobutyraldol einen Körper von der empirischen Zusammensetzung des erwarteten Pyrazolinderivates ($C_8H_{16}N_2$).

Die nähere Untersuchung ergab aber, dass dem Reactionsproducte nicht diese Constitution zukomme, sondern dass es als das Aldazin des Isobutyraldehydes (Bisisopropylazimethylen) anzusprechen sei.

Dieses Aldazin ist isomer mit dem erwarteten Pyrazolin; seine Entstehung aus dem Aldol wird verständlich, wenn man bedenkt, dass sich das letztere leicht in Isobutyraldehyd spaltet, welcher dann — wie nach den schönen Arbeiten von Curtius und dessen Schülern zu erwarten ist — mit dem Hydrazinhydrat unter Bildung von Isobutyraldazin reagirt.



[1] Journal für prakt. Chemie, 50, 508 ff.

Bestätigt wurde diese Annahme durch Synthese des Aldazins aus Isobutyraldehyd selbst und Hydrazinhydrat.

Besonders auffallend schien mir schon damals das Verhalten des Aldazins gegen Salzsäure. Während verdünnte dasselbe beim Kochen fast glatt in Isobutyraldehyd und Hydrazinchlorhydrat aufspaltet, gibt concentrirte Salzsäure in der Kälte ein wohlkrystallisirtes Chlorhydrat, welches — einmal gebildet — beim Kochen mit verdünnter oder concentrirter Salzsäure nicht verändert wird. Aus diesem Chlorhydrat lässt sich das Aldazin nicht mehr zurückgewinnen, es entsteht vielmehr beim Behandeln mit Alkalien, auch schon beim Kochen der wässerigen Lösung für sich, ein neuer Körper, der, wie aus Analyse und Moleculargewichtsbestimmung hervorgeht, ein Isomeres des Isobutyraldazins vorstellt.

Das nähere Studium dieses Umlagerungsproductes, als auch der Reaction, der es seine Entstehung verdankt, bildet den Gegenstand der folgenden Mittheilung.

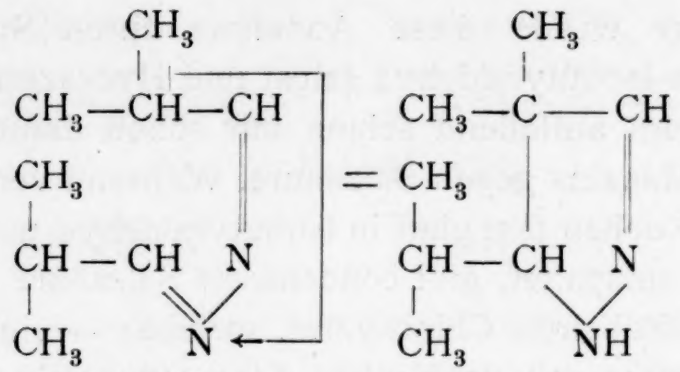
4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin.

Der neue Körper stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die um ungefähr 30° höher siedet als das Aldazin, aus dem es entstanden ist, und zeichnet sich durch einen intensiven Geruch aus, der zugleich an Campher und an Ammoniak erinnert. Was seine Constitution betrifft, so legte die Beständigkeit gegen Säuren sowohl, als auch gegen Alkalien den Gedanken nahe, dass sie eine ringförmige sei; einige Reactionen — er gibt ein Silbersalz und färbt selbst in ganz verdünnter, salzsauer Lösung Holzstoff intensiv gelb (Wirsing's Pyrazolinreaction[1]) — deuten darauf hin, dass ein Pyrazolinderivat vorliegt.

Es kann in der That durch Wanderung eines Wasserstoffatomes aus dem Isobutyraldazin ein Pyrazolinderivat entstehen, und zwar gerade dasjenige, welches ich aus Isobutyraldol und Hydrazinhydrat darzustellen vergeblich versucht hatte:

---

[1] Journal für prakt. Chemie, 50, 540.



Isobutyraldazin (Bisisopropylazimethylen). 4, 4-Dimethyl-5-Isopropyl-pyrazolin.

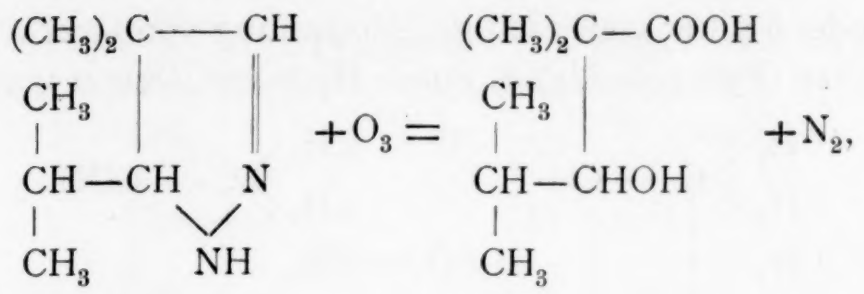
Für diese Constitution spricht auch Folgendes: Der Körper gibt, wie allgemein die Pyrazolinderivate, ein Chlorhydrat, welches schon beim Lösen in Wasser dissociirt; mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Monoacetylderivat, mit Benzoylchlorid ein Monobenzoylderivat und mit Jodäthyl ein Monojodäthyladditionsproduct. Als ungesättigt erweist sich der Körper durch sein Verhalten gegen Brom, welches er lebhaft addirt, und gegen Permanganat-Sodalösung, die schon in der Kälte sofort entfärbt wird.

Es schien mir aber doch wünschenswerth, noch andere, sichere Anhaltspunkte für die angegebene Constitution zu gewinnen, und zwar durch Aufspaltung des Ringmoleküles und Untersuchung der Spaltungsproducte. Dabei ergaben sich insoferne Schwierigkeiten, als sich der Körper einerseits gegen Säuren, Alkalien und gegen reducirende Mittel ausserordentlich beständig zeigte, während er anderseits von oxydirenden Mitteln — Chromsäuregemisch, saure Permanganatlösung — sehr heftig angegriffen und unter Kohlensäure- und Stickstoffentwicklung vollständig zerstört wurde. Nur durch sehr vorsichtige

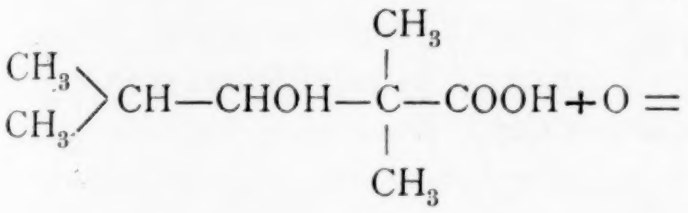
Oxydation

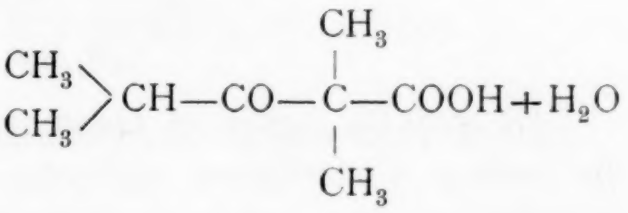
— ich wendete halbprocentige Permanganatlösung unter Eiskühlung an — gelang es, Producte zu erhalten, die — wie ich glaube — die oben angegebene Constitution eines 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins vollauf bestätigen, nämlich Diisopropylketon und einen krystallisirten Körper $C_8H_{14}N_2O$.

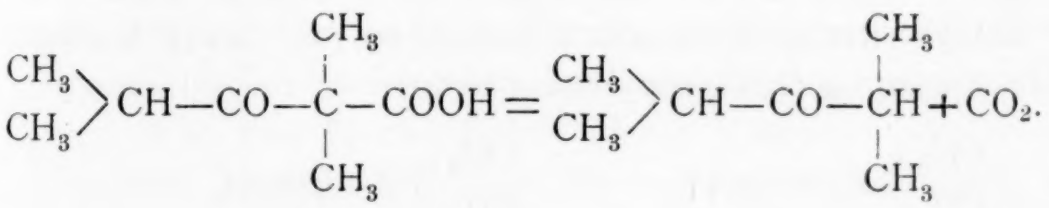
Den Hergang der Oxydation stellte ich mir so vor, dass sich zunächst unter Stickstoffabspaltung eine Oxysäure $C_8H_{16}O_3$ bilde:



dieselbe Oxysäure (2, 2, 4-Trimethylpentan-3-Olsäure), die ich seinerzeit[1] durch Oxydation des aus Isobutyraldehyd entstehenden Glykols (Octoglykols) erhalten habe und die, wie ich l. c. zeigte, bei weiterer Oxydation eine unbeständige Ketonsäure, respective Diisopropylketon und Kohlensäure liefert.







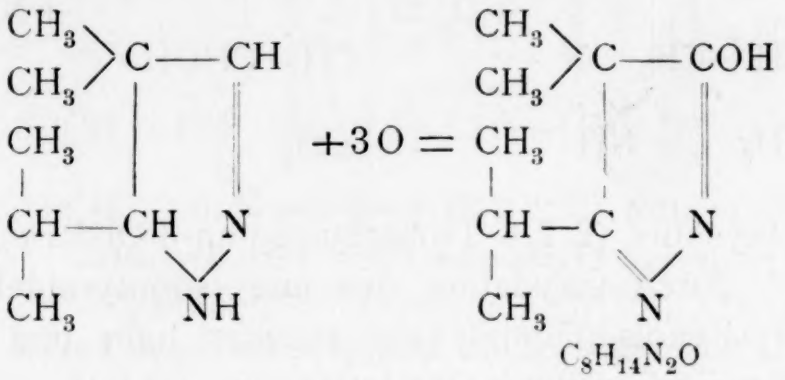
Diese Oxysäure nun konnte ich unter den Oxydationsproducten nicht auffinden, obwohl ich mit grösseren Mengen (30 *g*) und möglichster Sorgfalt arbeitete, wohl aber — wie schon erwähnt — in ziemlich reichlicher Menge Diisopropylketon und einen Körper $C_8H_{14}N_2O$.

Der Umstand, dass die Oxysäure nicht entsteht, weist darauf hin, dass die Oxydation in der ersten Phase nicht so verläuft, wie oben angeführt, sondern — und dafür spricht auch das aufgefundene Zwischenproduct $C_8H_{14}N_2O$ — so, dass noch vor der Spaltung des Ringes der Wasserstoff am Kohlen-

---

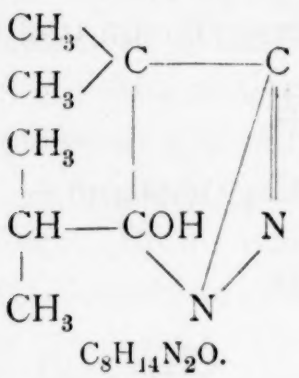
[1] Monatshefte für Chemie, 1896, 44.

stoff 3 oder 5 unter gleichzeitiger Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen (Pyrazolbildung) durch Hydroxyl ersetzt wird.



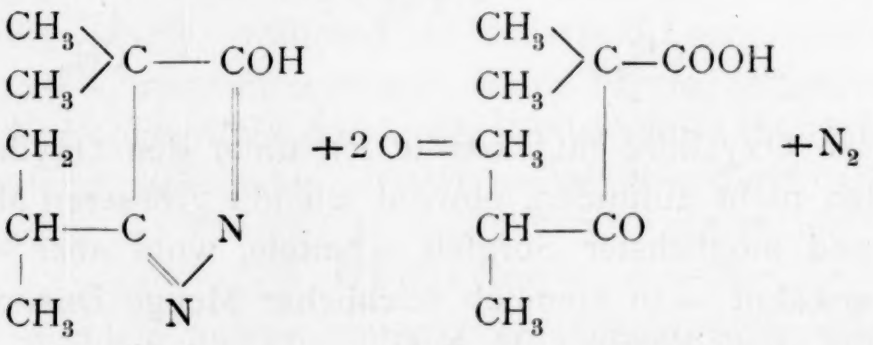
$C_8H_{14}N_2O$

oder

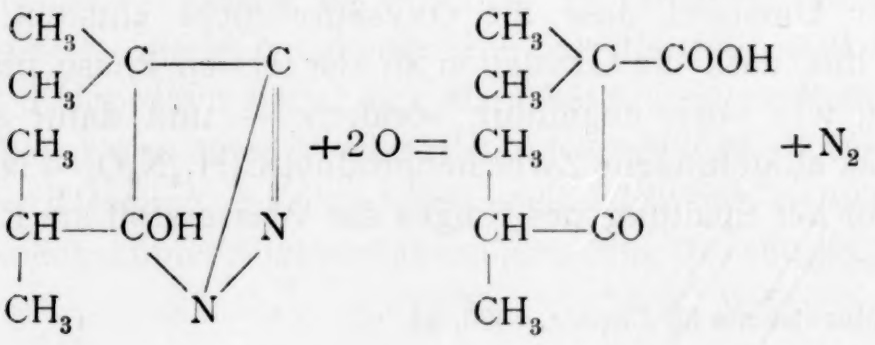


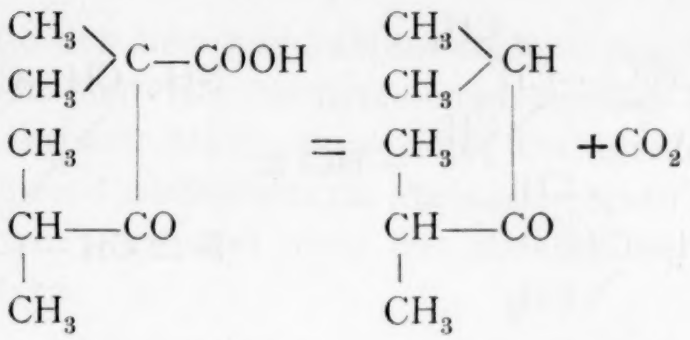
$C_8H_{14}N_2O$.

Ob man für diesen so entstehenden Körper die eine oder die andere Constitution annimmt, in jedem Falle kann bei weiterer Oxydation nicht leicht mehr die Oxysäure, wohl aber die entsprechende Ketonsäure entstehen, die unter Kohlensäureabspaltung Diisopropylketon liefert:



oder





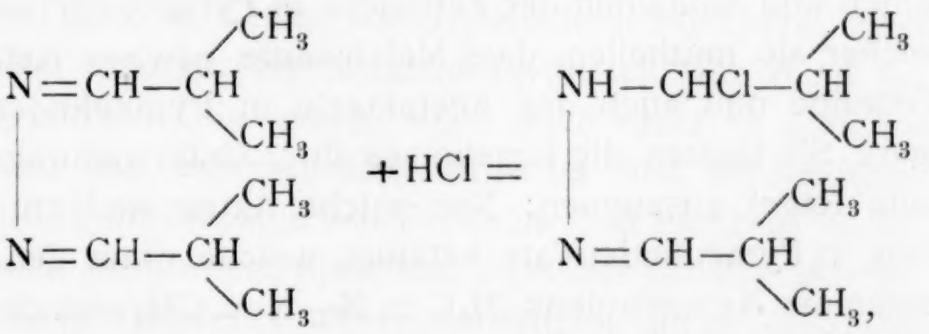
Diisopropylketon.

In der That gibt das Zwischenproduct (4,4-Dimethyl-5-Isopropyloxypyrazol), für sich mit Kaliumpermanganat oxydirt, Diisopropylketon.

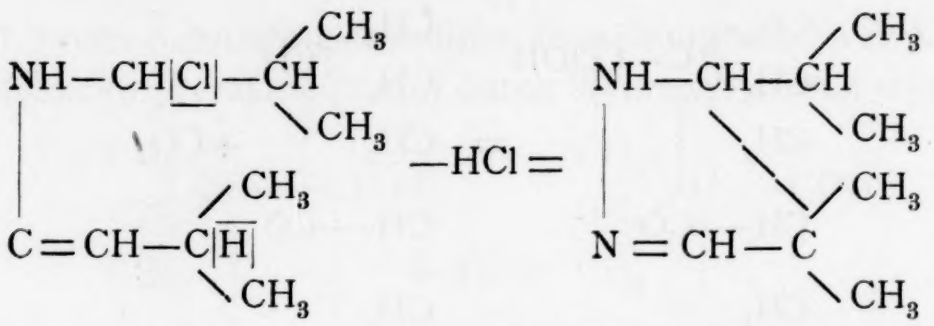
Ausser den beiden besprochenen konnte ich noch eine ganze Reihe niederer Oxydationsproducte isoliren, die alle mit dem beschriebenen Oxydationsverlauf in Einklang stehen, nämlich Isobuttersäure, Oxyisobuttersäure, Essigsäure, Aceton, Oxalsäure und sehr geringe Mengen (etwas über 0·1 *g*) einer krystallisirten Säure vom Moleculargewicht um 160.

Chlorhydrat des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins.

Nach dem bisher Angeführten, besonders nach dem Ergebnisse der Oxydation findet die Umlagerung des Isobutyraldazins durch Salzsäure in der Eingangs angegebenen Weise statt. Was den Mechanismus dieser Reaction betrifft, so ist zweierlei möglich: Entweder die concentrirte Salzsäure lagert sich zuerst an das Aldazin unter Bildung des schon erwähnten Chlorhydrates etwa in folgender Weise an:



und aus diesem Chlorhydrat entsteht durch Abspaltung von Salzsäure mittelst Kali das Pyrazolinderivat:



4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin.

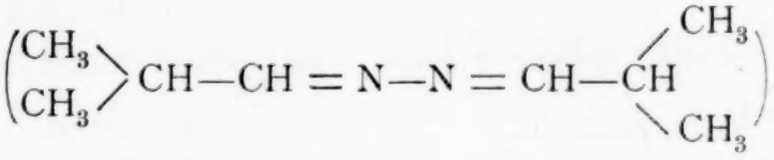
(Es wäre so die etwas weite Wanderung des Wasserstoffatoms vom Kohlenstoffatome 4 an das eine der beiden Stickstoffatome durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Chlorwasserstoff erklärt) oder die Salzsäure für sich bewirkt Umlagerung, so dass das Chlorhydrat schon das Pyrazolinchlorhydrat vorstellt. Im ersten Falle müsste es, wie das zugehörige Aldazin, gegen Säuren unbeständig sein, im zweiten Falle aber, so wie das Pyrazolinderivat selbst, gegen Säuren beständig. Der quantitativ geführte Versuch entschied für das Letztere, indem das Chlorhydrat beim Kochen mit verdünnter oder mit concentrirter Säure kaum angegriffen wurde. Es bewirkt also schon die concentrirte Salzsäure die Umlagerung, das Chlorhydrat ist nicht, wie ich es in meiner früheren Abhandlung that, als Aldazinchlorhydrat, sondern als das Chlorhydrat des 4, 4-Dimethyl-5-Isoproylpyrazolin zu bezeichnen.

Während ich noch mit der Ausarbeitung der eben angeführten Versuche beschäftigt war, veröffentlichten fast gleichzeitig mit meiner eingangs erwähnten Mittheilung Curtius und Zinckeisen eine Arbeit »Über die Umlagerung von Ketazinen und Aldazinen der Fettreiche in Pyrazolinderivate«,[1] in welcher sie mittheilen, dass Maleïnsäure gewisse Ketazine der Fettreihe und auch das Acetaldazin in Pyrazolinderivate umlagere. Sie fassten die Ergebnisse ihrer Untersuchungen in folgende Regel zusammen: Nur solche Azine sind zur Umlagerung in Pyrazolinderivate befähigt, welche unter den Substituenten des Azimethylens ($H_2C = N—N = CH_2$) mindestens eine Methylgruppe enthalten.

---

[1] Journal für prakt. Chemie, 58, 310.

Es hatte sich diese Regel daraus ergeben, dass verschiedene Ketazine, die sich von Methylketonen ableiten (z. B. Äthylmethylketazin) mit Maleïnsäure unter Umlagerung sich vereinigen, während Diäthylketazin (dasselbe enthält keine solche Methylgruppe) überhaupt nicht mit Maleïnsäure reagirt. Das Isobutyraldazin

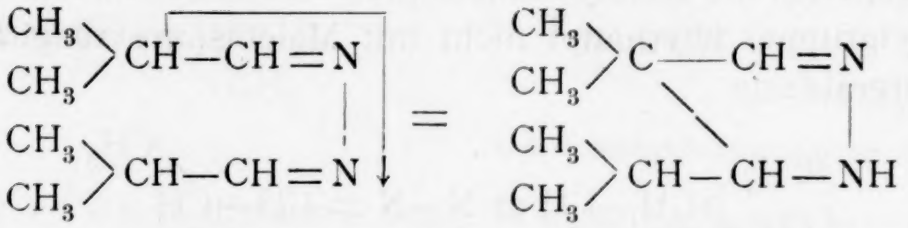


besitzt auch kein solches Methyl, es dürfte also im Hinblick auf die erwähnte Regel einer Umlagerung durch Maleïnsäure nicht fähig sein. Der Versuch zeigte aber, wie schon nach dem Verhalten gegen Salzsäure vorauszusehen war, dass das Isobutyraldazin durch Maleïnsäure ebenso umgelagert werde als durch Salzsäure. Daraus geht im Gegensatz zu der von Curtius und Zinckeisen aufgestellten Regel hervor, dass die Umlagerungsfähigkeit der substituirten Azimethylene nicht an die Methylgruppe gebunden ist.

Verhalten anderer Aldazine und Ketazine gegen Salzsäure.

Es schien mir nun noch von Interesse, festzustellen, ob auch andere Aldazine und ob die Ketazine durch Salzsäure Umlagerung in Pyrazolinderivate erleiden. In dieser Hinsicht untersuchte ich das Verhalten des Dimethylketazins, des Diäthylketazins, des Propionaldazins und des Capronaldazins, von welchen die beiden Letzteren erst neu dargestellt wurden. Es ergab sich, dass die Ketazine keine Umlagerung erleiden, sondern glatt in Keton und Hydrazinbichlorhydrat zerfallen. Auch die untersuchten Aldazine verhielten sich nicht so, wie Isobutyraldazin, sie gaben, wenn auch nicht so glatt wie die Ketazine, das entsprechende Aldehyd und Hydrazinbichlorhydrat. Die diesbezüglichen Versuche sind übrigens noch nicht abgeschlossen; so viel steht fest, dass das Isobutyraldazin sich gegen Chlorwasserstoff anders verhält, als die anderen Aldazine und als die Ketazine. Der Grund hiefür liegt, glaube ich, in der leichten Beweglichkeit des am tertiär gebundenen Kohlenstoffatome sich befindlichen Wasserstoffatoms, die auch beim

Isobutyraldehyd, beim Isobutyralkohol und bei der Isobuttersäure deutlich hervortritt. Gerade die Wanderung eines dieser beiden tertiär gebundenen Wasserstoffatome bewirkt die Umlagerung.



Isobutyraldazin (Bisisopropylazimethylen). | 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin.

Einwirkung von Schwefelsäure und von Jodwasserstoffsäure auf das Isobutyraldazin.

Ein oben beschriebener Versuch zeigte, dass die Maleïnsäure ebenso wie die Salzsäure umlagernd auf das Isobutyraldazin einwirkt. Um nun zu sehen, ob allgemein den Säuren diese Eigenschaft zukomme, habe ich noch Jodwasserstoff und auch Schwefelsäure in der Kälte auf das Isobutyaldazin einwirken lassen. Dabei ergab sich ein auffallender Unterschied. Während Jodwasserstoff so wie Chlorwasserstoff reagirte, indem es ein Jodhydrat lieferte, welches mit Kali das Pyrazolinderivat gab, spaltete concentrirte Schwefelsäure auch in der Kälte das Aldazin glatt in Hydrazinsulfat und Aldehyd. Durch weitere Versuche hoffe ich feststellen zu können, worauf dieses auffallend verschiedene Verhalten beruht.

Experimentelles.

Darstellung des Isobutyraldazins (Bisisopropylazimethylens).

Dieselbe lässt sich, ohne dass dadurch die Ausbeute beeinträchtigt wird, sehr vereinfachen, indem man statt Hydrazinhydrat Hydrazinsulfat und Soda anwendet. Man erspart so die lästige Darstellung von Hydrazinhydrat. Bei folgendem Verfahren erhielt ich fast die berechnete Menge reinen Aldazins. 65 *g* Hydrazinsulfat (1 Mol.) wurden mit einer concentrirten Lösung von 53 *g* Na_2CO_3 (1 Mol.) versetzt und der so erhaltenen

Lösung von Hydrazinhydrat und Natriumsulfat 72 *g* (2 Mol.) reinen[1] Isobutyraldehydes zugesetzt. Dann wurde einige Zeit am Wasserbade erwärmt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit festem Ätzkali getrocknet. Nach Entfernen des Äthers hinterblieb das Aldazin als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei der Destillation bis auf einen sehr kleinen Antheil bei 163° überging.

Dem schon früher über diesen Körper Mitgetheilten habe ich noch Folgendes beizufügen: Das Moleculargewicht 140, welches ich aus dem Chlorgehalte des Chlorhydrats gerechnet hatte, wurde durch eine Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn bestätigt.[2]

0·0325 *g* Aldazin gaben im Toluoldampf vergast eine Erhöhung von 19 *mm*. (Constante für Toluol = 81·87.) Daraus berechnetes Moleculargewicht = **139·7**.

Das Silbersalz,

welches ich seinerzeit schon beschrieben, aber nicht rein erhalten hatte, hat die Zusammensetzung $C_8H_{16}N_2AgNO_3$, wie aus der Silberbestimmung, die durch Fällen der wässerigen Lösung vorgenommen wurde, hervorgeht:

0·1717 *g* trockenen, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Silbersalzes gaben 0·0782 *g* AgCl i. e.:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}N_2.AgNO_3$
Ag.....	34·29	34·37

Im Capillarröhrchen erhitzt, fängt es bei ungefähr 95° an sich zu verfärben und schmilzt unter vollständiger Zersetzung um 115°.

---

[1] Fossek, Monatshefte für Chemie, IV, 663; Franke und Kohn, ebenda, XIX, 404 ff.

[2] Die Ausführung dieser und der im Folgenden angeführten Bestimmungen nach der neuen, äusserst empfehlenswerthen Methode von Bleier und Kohn verdanke ich der besonderen Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Leopold Kohn.

Verhalten des Isobutyraldazins gegen concentrirte Salzsäure. Darstellung des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolinchlorhydrates.

Versetzt man das Aldazin unter Kühlung mit concentrirter Salzsäure, so tritt heftige Erwärmung ein. Nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einem weissen Krystallbrei, der, wie schon gezeigt, reines 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolinchlorhydrat vorstellt. Dasselbe lässt sich leicht und in fast der berechneten Menge (über 90%) auf folgende Weise gewinnen: 2 Mol. Aldehyd, 1 Mol. Hydrazinsulfat und 1 Mol. Soda oder Pottasche werden in der eben beschriebenen Weise zusammengebracht und das gebildete Aldazin durch Ausschütteln mit Äther getrennt.

Die ätherische Lösung wird dann mit festem Ätzkali getrocknet, filtrirt und unter guter Kühlung mit concentrirter alkoholischer Salzsäure in kleinen Portionen so lange versetzt, als noch etwas ausfällt. Hiebei bildet sich unter starker Wärmeentwicklung, so dass der Äther leicht dabei ins Sieden geräth, das Chlorhydrat, welches sich zunächst als schwach gelb gefärbter, dicker Syrup abscheidet, der sehr bald zu einer weissen festen Masse erstarrt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem Alkohol erhält man den Körper prächtig krystallisirt und vollständig rein (Schmelzpunkt = 149°). Aus der alkoholischen Mutterlauge lassen sich noch geringe Mengen durch Ausfällen mit Äther gewinnen.

Herr Prof. G. Murt-Murgoci hatte die Liebenswürdigkeit, das Chlorhydrat krystallographisch zu untersuchen und theilt darüber kurz Folgendes mit:[1]

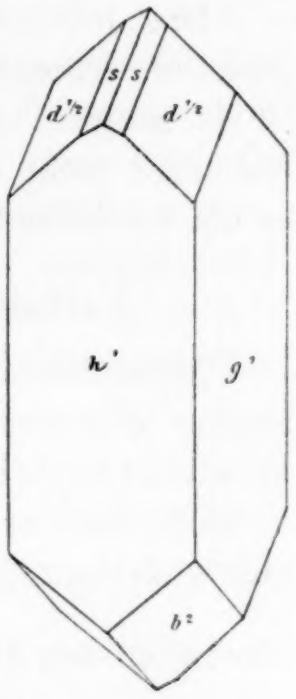
»Die Krystallform des Monochlorhydrates aus Isobutyraldazin ist monoklin-holoëdrisch:

$$a : b : c = 1 \cdot 39255 : 1 : 0 \cdot 84399$$
$$\beta = 90° 46' 45''.$$

Die Krystallgestalt ist sehr einfach. Häufig bemerkt man an kleinen wie an grösseren Krystallen nur die folgenden

[1] Der ausführliche Bericht findet sich in Tschermak's »Mineralogischen und petrographischen Mittheilungen«, Bd. XVIII, 504 ff.

Flächen: Das Orthopinakoid h^1 (100), das Klinopinakoid g^1 (010) und die positive und negative Hemipyramide $b^{1/2}$ ($11\bar{1}$), respective $a^{1/2}$ (111). Die kleinen Krystalle sind immer vollkommene Säulen, verlängert nach der c-Axe; die grösseren sind aber dick tafelförmig abgeplattet nach (010)g^1 oder (100)h^1; seltener kommt eine Verlängerung des Krystalls nach der Zonenaxe (111), ($1\bar{1}1$) vor. Dann sind die Flächen (212)s sehr entwickelt, während die Flächen (111), (010), (100) sehr schmal sind.



Zwillinge: Sehr selten findet man einfache Krystalle, häufig sind zwei oder mehrere Individuen nach einem der folgenden Gesetze verzwillingt.

1. Zwillingsebene h' (100); Zwillingsaxe senkrecht darauf.

2. Zwillingsebene (001); Zwillingsaxe senkrecht dazu.

3. Zwillingsebene ($\bar{1}01$); Zwillingsaxe senkrecht darauf.

4. Zwillingsebene ($\bar{1}01$); Zwillingsaxe senkrecht dazu.

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach g' (010), vollkommen nach h' (100), schwach nach (101) und ($\bar{1}01$), welche nur in Dünnschliffen und durch Schlagfiguren deutlich werden.

Optische Eigenschaften: durchsichtig, farblos.

Verhalten des Aldazins gegen Jodwasserstoff. 4,4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolinjodhydrat.

Beim Versetzen des Aldazins mit rauchender Jodwasserstoffsäure tritt wieder unter lebhafter Wärmeentwicklung Bildung eines Jodhydrates ein. Dasselbe erhält man beim Abdampfen in Form wohlausgebildeter, braun gefärbter Krystalle, aus welchen es sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein und farblos gewinnen lässt.

0·1995 g gaben, in Wasser gelöst und mit $AgNO_3$ gefällt,
0·1761 g AgJ, i. e. 0·095147 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}N_2.HJ$
AgJ	47·69	47·32

Das Jodhydrat löst sich leicht in Wasser, dem es saure Reaction ertheilt, und in heissem Alkohol. In kaltem Alkohol ist es schwer, in Äther unlöslich. Da es beim Versetzen mit Kalilauge nicht das Aldazin, sondern das Pyrazolin liefert, ist es als 4, 4-Dimethyl-Isopropylpyrazolin anzusprechen.

Verhalten des Aldazins gegen Maleïnsäure.

Maleïnsäure (1 Mol.) löst sich in Aldazin (2 Mol.) unter starker Wärmeentwicklung auf. Nach dem Erkalten resultirt ein dicker zäher Syrup, der jedenfalls das maleïnsaure Pyrazolin vorstellt, denn er gibt beim Versetzen mit Kalilauge das 4,4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin.

Verhalten des Aldazins gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen verdünnte Schwefelsäure.

Während Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff und Maleïnsäure mit dem Aldazin unter Umlagerung das entsprechende Salz des Pyrazolins liefert, spaltet concentrirte Schwefelsäure dasselbe in Isobutyraldehyd und Hydrazinsulfat. Circa 1 *g* des Aldazins wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol und dann unter Eiskühlung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt. Der dabei entstandene Niederschlag wurde mit Alkohol und mit Wasser, in welchem er sich nur schwer löste, gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0·3503 *g*, in heissem Wasser gelöst und mit $Ba(NO_3)_2$ gefällt, gaben 0·6238 *g* $BaSO_4$, i. e. 0·272246 *g* H_2SO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $N_2H_4H_2SO_4$
H_2SO_4	77·72	75·38

Der etwas zu hoch gefundene Schwefelsäuregehalt dürfte dem Umstande zuzuschreiben sein, dass das Hydrazinsulfat ziemlich hartnäckig freie Schwefelsäure zurückhält.

Verdünnte Schwefelsäure in der Hitze wirkt so wie verdünnte Salzsäure ein, indem Hydrazinsulfat und Isobutyraldehyd entsteht.

2·1 *g* Aldazin wurden mit 10 cm^3 zehnprocentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler erhitzt und hernach mit Wasserdampf destillirt. Im Rückstande hinterblieb Hydrazinsulfat, das beim Erkalten zum grössten Theile sich ausschied; mit dem Wasserdampf ging ein nach Isobutyraldehyd riechendes Öl über. Dasselbe wurde von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, für sich destillirt, wobei es zwischen 60 und 70° überging, und dadurch einwandfrei als Isobutyraldehyd erkannt, dass es, mit einer Spur concentrirter Schwefelsäure in der Kälte versetzt, zu trimolecularem Isobutyraldehyd erstarrte.

Isobutyraldazin und Jodäthyl.

Lässt man das Aldazin (1 Mol.), mit Jodäthyl (2 Mol.) vermengt, einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich reichlich Krystalle aus, so dass die Flüssigkeit zu einem gelbbraun gefärbten Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden abgesaugt, in möglichst wenig Alkohol heiss gelöst und aus dieser Lösung durch Chloroform als fast rein weisse, zarte Nadeln ausgefällt.

0·2385 *g* gaben, in Wasser gelöst und mit $AgNO_3$ gefällt, 0·2056 *g* AgJ, i. e. 1·111085 *g* J.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}N_2.JC_2H_5$	Berechnet für $C_8H_{16}N_2.2JC_2H_5$
J	46·60	42·82	56·12

Dieser Jodgehalt deutete darauf hin, dass ein Gemenge von Mono- und Dijodäthyladditionsproduct vorliege. Ich löste daher nochmal in wenig Alkohol und fällte mit Äther aus. Die so erhaltenen, rein weissen, zarten Nädelchen zeigten aber dieselben Eigenschaften und denselben Jodgehalt.

0·2580 *g* gaben, in gleicher Weise wie oben behandelt, 0·2213 *g* AgJ, i. e. 0·1200 *g* J.

In 100 Theilen:

	Gefunden
J	46·51

Es scheint hier also ein einheitliches Product vorzuliegen, welches seine Entstehung einer noch unaufgeklärten, wahrscheinlich complicirten Reaction verdankt.

4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin.

Aus dem Chlorhydrat, dem Jodhydrat, dem maleïnsauren Salz und, wie es scheint, auch aus dem Silbersalze des Aldazins, lässt sich durch Alkalien, auch schon durch Kochen mit Wasser das Pyrazolinderivat abscheiden. Seine Darstellung gestaltet sich daher sehr einfach. Das Chlorhydrat wird mit verdünnter Kalilauge im Überschuss versetzt, die freie Base mit Äther ausgeschüttelt und in der ätherischen Lösung durch metallisches Natrium getrocknet. Nach Abtreiben des Äthers geht Alles, bis auf einen verschwindend kleinen, braun gefärbten Rückstand, bei 200° über (corrigirter Siedepunkt 202·5°). Bei der Destillation scheiden sich manchmal am unteren Ende des Kühlrohres geringe Mengen eines krystallisirten Körpers aus, der durch Oxydation an der Luft entstehen dürfte und wahrscheinlich mit dem Körper $C_8H_{14}N_2O$ identisch ist, den ich bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten habe. In reinem Zustande stellt das 4,4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin ein wasserhelles, etwas dickliches Öl von intensivem, an Campher und etwas an Ammoniak erinnernden Geruche dar, das auch beim Abkühlen auf —20° nicht fest wird. Es löst sich in Säuren unter Bildung unbeständiger Salze auf und gibt mit Silbernitratlösung ein aus flimmernden Blättchen bestehendes Silbersalz, das sich in überschüssiger concentrirter Silbernitratlösung zu lösen scheint. Die verdünnte salzsaure Lösung zeigt sehr deutlich die Wirsing'sche Pyrazolinreaction, während mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure keine Färbung bemerkbar ist, wieder ein Beweis, dass die Knorr'sche Pyrazolinreaction nur in gewissen Fällen, nämlich bei den Phenylpyrazolinen eintritt.

Die nach der Bleier-Kohn'schen Methode ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung bestätigte das zu 140 angenommene Moleculargewicht.

I. 0·0450 *g* gaben beim Vergasen im luftverdünnten, mit Xylol geheizten Raume eine Druckerhöhung von 28·5 *mm* Quecksilber.

II. 0·0515 *g* gaben unter gleichen Umständen eine Erhöhung von 33 *mm* Quecksilber.

Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Xylol = 88·07):

	I.	II.	Theorie
m	139·1	137·4	140.

Chlorhydrat ($C_8H_{16}N_2.HCl$).

Dasselbe entsteht beim Versetzen des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins mit concentrirter Salzsäure und ist vollkommen identisch mit dem aus Isobutyraldazin gewonnenen Chlorhydrate. Der Schmelzpunkt beider liegt bei 149·5° (corr.).

Acetylderivat ($C_8H_{15}N_2.C_2H_3O$).

2 *g* reinen Pyrazolinderivates wurden mit ungefähr der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid (die beiden Flüssigkeiten mischten sich unter lebhafter Wärmeentwicklung) zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Hernach wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Destillation unter gewöhnlichem Druck entfernt und das rückbleibende Acetylderivat im luftverdünnten Raume destillirt. Bei einem Drucke von 13 *mm* ging von 120—125° fast Alles als wasserhelles dickliches Öl von schwachem Essigsäureanhydridgeruch über.

0·2332 *g* Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 31·5 cm^3 feuchten Stickstoff ($b = 733\,mm, t = 14°$), i. e.:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{15}N_2.C_9H_3O$
N.....	15·32	15·38

0·0454 *g* Substanz bewirkten beim Vergasen im luftverdünnten, mit Anilin geheizten Raume eine Druckerhöhung von 25 *mm* Hg (Methode Bleier-Kohn). Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Anilin = 96·65 *mm*):

		Berechnet für $C_8H_{15}N_2.C_2H_3O$
m	176·6	182.

Benzoylderivat ($C_8H_{15}N_2.C_6H_5.CO$).

Durch Schütteln von 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin (ungefähr 1 *g*) mit Benzoylchlorid und zehnprocentiger Natronlauge (Schotten-Baumann) wurde ein dicker zäher Syrup erhalten, der nach längerem Stehen und Waschen mit verdünnter Natronlauge zu einem Haufwerk sehr feiner Nädelchen erstarrte. Dieselben zeigten nach Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 70°.

0·1126 *g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 12·3 cm^3 N (feucht) bei 17° und 737·5 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{15}N_2.C_6H_5.CO$
N	12·23	11·48

4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin und Jodäthyl.

Ein Gemisch von Jodäthyl (1 Mol.) und 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin (1 Mol.) erstarrt nach längerem Stehen zu einem Krystallbrei, der von einem dicken, braun gefärbten Syrup durchsetzt ist. Durch Absaugen, Lösen in wenig Alkohol und Ausfällen mit Äther lässt sich das feste Reactionsproduct in Form rein weisser, zarter Nädelchen gewinnen. Dieselben geben bei der Jodbestimmung Zahlen, die nur annähernd auf das Monojodäthyladditionsproduct stimmen.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}N_2.C_2H_5J$
J	45·27	42·82

Auch nach wiederholtem Umkrystallisiren zeigen sie nicht den mit der berechneten Menge übereinstimmenden Jodgehalt (Gefunden J = 43·99), doch kommen diese Werthe den berechneten so nahe, dass kaum daran zu zweifeln ist, dass ein Jodäthyladditionsproduct vorliege. Immerhin deuten die nicht stimmenden Zahlen darauf hin, dass die Addition nicht glatt verlaufe.

4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin und Brom.

Eine Lösung von 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin addirt Brom sehr lebhaft. Bei einem Versuche, die addirte Brommenge quantitativ zu bestimmen, ergaben sich Zahlen, die zwischen dem für ein Atom und dem für zwei Atome berechneten liegen.

0·7688 *g* Substanz wurden in Chloroform gelöst und bei circa −10° Brom langsam bis zur bleibenden, schwachen Braunfärbung zugetropft. Am Ende trat schwache Entwicklung von Bromwasserstoff auf. Verbrauchtes Brom 0·700 *g*. (Berechnet auf ein Atom Brom 0·4395 *g*, berechnet auf zwei Atome Brom 0·878 *g*.)

Die Bromaddition geht demnach nicht glatt vor sich, wahrscheinlich wird gleichzeitig Bromwasserstoff (unter Pyrazolbildung?) abgespalten.

Ein Versuch, durch Zufügen eines Moleküles Brom zu einer gut gekühlten Lösung von 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin in Chloroform einen um zwei Wasserstoffe ärmeren Körper (Pyrazol)[1] zu erhalten, lieferte als Reactionsproduct einen unerquicklichen, braunen, zähen Syrup, aus welchem sich ein einheitliches Product nicht gewinnen liess.

Verhalten des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins gegen Säuren.

Das 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin zeichnet sich durch besondere Beständigkeit gegenüber Säuren aus. Nur beim mehrstündigen Kochen mit concentrirter Salzsäure bildet sich sehr wenig Hydrazinchlorhydrat, beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheint sich etwas Ammoniak zu bilden.

[1] Wirsing, Journal für prakt. Chemie, 50, 543.

1·45 *g* Pyrazolin wurden am Rückflusskühler mehrere Stunden lang mit concentrirter Salzsäure gekocht. Dabei war Geruch nach Isobutyraldehyd nicht bemerkbar. Der Kolbeninhalt wurde dann quantitativ in eine Platinschale gespült und eingedampft. Es hinterblieben nach dem Trocknen über festem KOH bis zum constanten Gewicht 1·764 *g* (aus 1·42 *g* Pyrazolin berechnen sich 1·82 *g* Chlorhydrat) fast rein weissen Chlorhydrates. Bei der Chlorbestimmung lieferten 0·4381 *g* Substanz 0·3635 *g* AgCl; daraus berechnetes Chlor 20·52%. Auf $C_8H_{16}N_2.HCl$ berechnet: Chlor = 20·05%.

Ein anderer Theil gab nach dem Lösen in Wasser mit Benzaldehyd einen deutlichen, aber äusserst geringen Niederschlag von Benzalazin.[1] Es war demnach dem Chlorhydrat eine sehr geringe Menge von Hydrazinchlorhydrat beigemengt, womit auch der etwas zu hoch gefundene Chlorgehalt übereinstimmt (Hydrazinbichlorhydrat enthält 67·54% Chlor).

Nach längerem Kochen von ungefähr 4 *g* Pyrazolin mit zehnprocentiger Schwefelsäure konnte ich kein Hydrazin nachweisen, wohl aber erhielt ich auf ziemlich umständliche Weise nach Trennung vom unveränderten Ausgangsproducte sehr geringe Mengen eines Platindoppelsalzes (im Ganzen 0·0668 *g*), dessen Pt-Gehalt auf Ammoniumchloroplatinat schliessen lässt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2NH_4Cl.PtCl_4$
Pt.....	42·08	43·91

Verhalten des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins gegen reducirende Agentien.

Das 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin wird auch von starken Reductionsmitteln, Natriumamalgam, Natrium in siedender alkoholischer Lösung, nur wenig angegriffen. Bei folgendem Versuche erhielt ich fast die ganze Menge des Ausgangsproductes unverändert zurück.

Ungefähr 10 *g* Pyrazolin wurden in der zehnfachen Menge 90procentigen Alkohols gelöst und nach und nach im siedenden

[1] Journal für prakt. Chemie, 39, 44. ff.

Wasserbade mit ungefähr 20 *g* metallischen Natriums versetzt. Nachdem sich letzteres gelöst hatte, wurde der Alkohol zum grössten Theil am Wasserbad abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Das abgeschiedene Öl wurde von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, mit met. Natrium getrocknet und destillirt. Die Hauptmenge ging von 195—200° als vollständig reines, unangegriffenes Ausgangsproduct über.

0·1561 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·1610 *g* H_2O 0·3921 *g* CO_2, i. e. 0·01788 *g* H und 0·1069 *g* C.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für unverändertes $C_8H_{16}N_2$
C	68·51	68·57
H.....	11·42	11·43

Im Destillationskolben hinterblieb eine geringe Menge braun gefärbter, hochsiedender Substanzen.

Oxydation des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins.

39 *g* reinen Pyrazolins wurden in drei Partien zu je 13 *g* in je 1 *l* Wasser suspendirt und nach und nach mit je 30 *g* Kaliumpermanganat, gelöst in 3 *l* Wasser, unter guter Kühlung versetzt, wobei rasch Entfärbung unter Gasentwicklung (Stickstoff) erfolgte. Die ganze so gewonnene Flüssigkeitsmenge (12 *l*) wurde in mehreren (sechs) Partien der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und so in einen mit Wasserdampf flüchtigen Antheil *A* und einen nichtflüchtigen *B* getrennt.

A. Nach nochmaligem Destilliren des Destillates auf ungefähr die Hälfte wurde durch Aussalzen mit Pottasche ein stark nach Campher riechendes Öl gewonnen, welches sich nach dem Trocknen mit Chlorcalcium in zwei Fractionen zerlegen liess, in eine von 50—60° und in eine von 120—130°. Die nieder siedende Fraction erwies sich durch Siedepunkt, Geruch, durch die Löslichkeit in Wasser und durch eine sehr deutliche Jodoformreaction unzweifelhaft als Aceton; die höhere ging nach wiederholter Destillation zum grössten Theile bei 126° über.

0·1454 *g* gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0·1601 *g* H_2O und 0·3887 *g* CO_2, i. e. 0·017788 *g* H und 0·10601 *g* C.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}O$ (Diisopropylketon)
C.....	72·92	73·68
H	12·23	12·28

Obwohl die Analyse sowohl, als auch der Siedepunkt schon mit ziemlicher Sicherheit auf Diisopropylketon hinwiesen, stellte ich mir zum Vergleiche Diisopropylketon aus isobuttersaurem Kalke her.[1] Das so dargestellte Product ging nach wiederholter Fractionirung zum grossen Theile bei 126° über und erwies sich in seinen Eigenschaften, besonders durch seinen am Campher erinnernden Geruch als identisch mit dem aus dem 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin durch Oxydation erhaltenen Producte.

B. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde zunächst durch Filtration von Braunstein getrennt, dann bis zur Syrupdicke eingedampft und zur Gewinnung etwa vorhandener, mit Wasserdampf nicht flüchtiger Neutralproducte mit Äther erschöpft.

Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieb ein schwach braun gefärbter Syrup, der nach einigem Stehen zu einem Krystallbrei erstarrte. Durch Aufstreichen auf Thonplatten konnte daraus ein deutlich krystallisirter, weisser Körper erhalten werden. Derselbe ist fast geruchlos, in Wasser, Alkohol und Äther löslich und unzersetzt destillirbar (Siedepunkt = 245° uncorrigirt). Trotz dieses hohen Siedepunktes verflüchtigt sich der Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr merklich; er sublimirt dabei in Nädelchen, die sternförmig gruppirt sind.

I. 0·1867 *g* gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0·1567 *g* Wasser und 0·4235 *g* CO_2, i. e. 0·01741 *g* Wasserstoff und 0·1155 *g* Kohlenstoff.

---

[1] Bei der trockenen Destillation des isobuttersauren Kalkes setzten sich im Kühlrohre seidenglänzenze Nadeln an, die ich noch näher zu untersuchen gedenke.

II. 0·1041 *g* Substanz gaben bei der Dumas'schen Stickstoffbestimmung 17 *cm*³ N bei 24° und 752 *mm* Barometerstand (bei 28°).

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{14}N_2O$
	I.	II.	
C	61·93	—	62·34
H	9·33	—	9·12
N	—	18·04	18·19

Bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn gaben 0·03135 *g* Substanz 207 *mm* Druckerhöhung (Paraffinöl). Constante für Anilin = 1058. Daraus berechnetes Moleculargewicht $m = 150·5$. Berechnet auf $C_8H_{14}N_2O$ $m = 154$.

Diesem Neutralproducte kommt demnach die Formel $C_8H_{14}N_2O$ zu. Es leitet sich vom Ausgangsproducte durch Austausch von 2 Atomen Wasserstoff gegen 1 Atom Sauerstoff ab.

In der einerseits durch Wasserdampf von flüchtigen, anderseits durch Äther von nichtflüchtigen Neutralproducten befreiten Flüssigkeit waren noch die bei der Oxydation entstandenen Säuren, gebunden an Kali, vorhanden. Sie wurden durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Äther mittelst des Extractionsapparates von Schacherl[1] von der wässerigen Lösung getrennt. Schon während des Ausätherns schied sich in der ätherischen Lösung eine deutlich krystallisirte Säure aus, deren Menge beim Verjagen des Äthers noch zunahm. Sie wurde durch Absaugen und durch Waschen mit Äther, in welchem sie sich nur sehr schwer löste, von der anhaftenden Flüssigkeit getrennt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium zeigte die so gewonnene, rein weisse Säure den Schmelzpunkt 103°.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat lieferten 0·1728 *g* Substanz 0·1253 *g* CO_2 und 0·0809 *g* H_2O, i. e. 0·03417 *g* C und 0·00899 *g* H.

[1] Ich führe dies deshalb an, weil man beim Extrahiren mit diesem Apparate Substanzen in die ätherische Lösung bekommt, die beim gewöhnlichen Ausschütteln mit Äther zum grössten Theil in der wässerigen Lösung verbleiben.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_2O_4+2$ aq.
C.....	19·78	19·01
H.....	5·20	4·77

Die Eigenschaften des so erhaltenen Körpers, vor Allem der Schmelzpunkt und die Analyse lassen es unzweifelhaft erscheinen, dass Oxalsäure vorliegt.

Der von Oxalsäure befreite, saure Syrup wurde der Destillation im Vacuum (20 *mm*) unterworfen und das unter 100° übergehende (flüchtige Fettsäuren) für sich aufgefangen. Eine weitere Fraction liess sich um 120° und eine von 140 bis 150° abscheiden. Aus der Fraction um 120° schied sich sehr bald eine nicht unbeträchtliche Menge einer krystallisirten Säure aus. Dieselbe wurde durch Absaugen und durch Aufstreichen auf eine Thonplatte von der anhaftenden syrupösen Säure getrennt und zeigte nach dem Trocknen über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 79° (Schmelzpunkt der α-Oxyisobuttersäure = 78—79°).

Bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn gaben 0·0071 *g* Substanz 69 *mm* (Paraffinöl) Druckerhöhung (Heizflüssigkeit Xylol). Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Xylol = 970 *mm*):

	Auf α-Oxyisobuttersäure $C_4H_8O_3$ berechnet
m.....100·5	105

Diese Säure ist demnach α-Oxyisobuttersäure. Sie zeigt auch die für diese Säure charakteristische Eigenschaft, schon bei niederer Temperatur in langen, seidenglänzenden, stark verästelten Nadeln zu sublimiren.

Auch aus der Fraction 140—150° schieden sich bei längerem Kochen nadelförmige Krystalle in geringer Menge aus, die nach ihrem Schmelzpunkte bei 55° nicht identisch mit α-Oxyisobuttersäure waren. Da mir nur sehr wenig von dieser Säure zur Verfügung stand (etwas über 0·1 *g*), musste ich mich damit begnügen, ihr Moleculargewicht zu bestimmen.

0·1272 *g* der Säure wurden in Wasser gelöst, mit einer Spur Phenylphtaleïn versetzt und mit zehntelnormaler Natronlauge titrirt. Zur eben eintretenden Rothfärbung wurden 8·10 cm^3 verbraucht.

0·1272 *g* entsprechen 8·1 cm^3 zehntelnormaler Natronlauge, mithin 0·0157 *g* 1 cm^3 zehntelnormaler Natronlauge. Daraus berechnetes Moleculargewicht = 157 (vorausgesetzt, dass die Säure einbasisch ist).

Nach Abdampfen erhielt ich das Natriumsalz der Säure als rein weisse, sehr hygroskopische Masse. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Extrahiren mit Äther gewann ich die Säure wieder zurück und verwendete sie nach dem Trocknen über Schwefelsäure zu einer Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

0·01385 *g* Substanz bewirkten, im Anilindampf vergast, eine Druckerhöhung von 93 *mm* (Parafinöl). Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Anilin = 1060) $m = 157·8$.

Leider machte der Mangel an Substanz eine genauere Untersuchung unmöglich. Das gefundene Moleculargewicht 157, respective 157·8 würde dafür sprechen, dass die in der Einleitung erwähnte Oxysäure $C_8H_{16}O_3$ vorliege; die grosse Differenz im Schmelzpunkte (die untersuchte Säure schmilzt bei 55°, die erwähnte Oxysäure bei 91°) schliesst aber die Identität der beiden Säuren aus. Dagegen ist es immerhin möglich, dass die untersuchte Säure die Eingangs besprochene Ketonsäure $C_8H_{14}O_3$ ($m = 158$) sei.

Aus dem bei der Vacuumdestillation über 150° bleibenden Rückstande, einem ziemlich dicken, gelb gefärbten Syrup sowohl, als auch aus der von der bei 55° schmelzenden, abgesaugten, syrupösen Säure liess sich kein einheitliches Product abscheiden. Die Werthe, die ich bei der Analyse des aus letzterem gewonnenen Kalksalzes erhielt C = 47·33%, H = 7·4%, CaO = 16·7% deuten darauf hin, dass ein Gemenge vorliege, da sich aus ihnen keine annehmbaren Werthe rechnen liessen.

Die bei der Vacuumdestillation unter 100° übergegangenen Fettsäuren neutralisirte ich mit titrirter Natronlauge und gewann daraus durch Ansäuern mit dem vierten Theile der auf das verbrauchte Alkali berechneten Schwefelsäuremenge und Über-

treiben mit Wasserdampf eine Säure, deren Kalksalz bei der Analyse Zahlen lieferte, die annähernd auf isobuttersaures Calcium stimmten.

0·1895 *g* Ca-Salz (im Toluolbad getrocknet) hinterliessen 0·0483 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2.Ca$
CaO.....	25·49	26·17

Ausser Isobuttersäure war in dem unter 100° übergegangenen Antheile noch Essigsäure vorhanden, die sich deutlich durch ihren Geruch erkennen liess.

Dimethylketazin und Salzsäure.

Circa 5 *g* Dimethylketazin (Siedepunkt 130°) wurden in der zehnfachen Menge trockenen Äthers gelöst und unter Kühlung mit wasserfreier alkoholischer Salzsäure versetzt. Dabei fiel ein reichlicher (über 3 *g*) pulveriger Niederschlag aus, der abgesaugt und im Vacuum über KOH getrocknet wurde.

0·1759 *g* gaben, in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt, 0·4800 *g* AgCl, i. e. 0·1187 *g* Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $N_2H_4.2HCl$
Cl.....	67·49	67·54

Der untersuchte Körper ist demnach reines Hydrazinbichlorhydrat.

Diäthylketazin und Salzsäure.

Ungefähr 3 *g* reinen Diäthylketazins (Siedepunkt 194°) wurden in der oben beschriebenen Weise mit Salzsäure behandelt. Die Reaction verlief gerade so wie beim Dimethylketazin.

0·3131 *g* des zum constanten Gewichte getrockneten Niederschlages gaben 0·8529 *g* AgCl, i. e. 0·2109 *g* Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $N_2H_4.2HCl$
Cl	67·37	67·54

Es war also auch hier glatte Spaltung in Hydrazinchlorhydrat eingetreten.

Propionaldazin (Bisäthylazimethylen).

$$\begin{array}{l} CH_3—CH_2—CH=N \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3—CH_2—CH=N \end{array}$$

Diesen neuen Körper stellte ich mir in der beim Isobutyraldazin angegebenen Weise aus reinem Propionaldehyd (Siedepunkt 49—51°), Hydrazinsulfat und Sodalösung her. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke ging der grösste Theil von 144—146° als wasserhelles, ziemlich leicht bewegliches Öl über. Die Ausbeute war nicht so gut wie beim Isobutyraldazin, was wohl seinen Grund darin haben mag, dass der angewendete Propionaldehyd, obwohl er kurz vorher im CO_3-Strom destillirt wurde, nicht so rein war, wie der aus dem Trimolecularen zurückgewonnene Isobutyraldehyd.

Bei der Analyse ergaben sich dieselben Schwierigkeiten, wie ich sie seinerzeit beim Isobutyraldazin beobachtet habe. Die Substanz liefert immer zu kleine Mengen von Kohlenstoff (circa 2% zu wenig) und zu grosse Mengen von Stickstoff (um 2% zu viel). Dass dies nicht vielleicht von einer Verunreinigung mit freiem Hydrazinhydrat herrührt, erhellt daraus, dass sie vollständig neutrale Reaction zeigt. Ferner spricht für die Reinheit das nach der Bleier-Kohn'schen Methode gefundene Moleculargewicht, welches mit dem theoretischen übereinstimmt.

0·0638 *g* Substanz bewirkten eine Druckerhöhung von 46·6 *mm* Hg (Heizflüssigkeit Toluol, Constante für Toluol = 81·87 *mm*). Daraus berechnetes Moleculargewicht:

		Berechnet für $C_6H_{12}N_2$
m	112·1	112

Der Grund der nicht stimmenden Analysenresultate dürfte der sein, dass sich das Propionaldazin ebenso wie das Isobutyraldazin und das noch zu beschreibende Capronaldazin beim Erhitzen mit oxydirenden Substanzen explosionsartig zersetzt.

Propionaldazin und Salzsäure.

Circa 2 *g* reinen Propionaldazins wurden in ätherischer Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff, gelöst in Äther, versetzt. Dabei wurden weisse Klumpen ausgefällt (ungefähr 1 *g*), die, von der ätherischen Lösung filtrirt und aus Alkohol umkrystallisirt, in Form eines rein weissen Krystallpulvers erhalten wurden.

0·0914 *g* Substanz im Vacuum über KOH von anhaftender HCl befreit, gaben, in wässeriger Lösung mit Silbernitrat gefällt, 0·2334 *g* AgCl, i. e. 0·057719 *g* Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $N_2H_4.2HCl$	Berechnet für $C_6H_{12}N_2.HCl$
Cl	63·15	67·54	23·84

Daraus geht hervor, dass das analysirte Product zum grössten Theile aus Hydrazinbichlorhydrat besteht, dass also das Propionaldazin sowie die Ketazine unter den angegebenen Umständen (zum Theile wenigstens) aufgespalten und nicht wie das Isobutyraldazin glatt in ein Pyrazolinchlorhydrat umgelagert wird.

Die von den durch Chlorwasserstoff gefällten Klumpen filtrirte, gelb gefärbte Ätherlösung hinterliess nach Verjagen des Äthers einen gelben Syrup, aus welchem sich beim Versetzen mit Kalilauge ein Öl abschied, das deutlich Kamphergeruch zeigte.

Die nähere Untersuchung dieses Productes (Pyrazolinderivates?) ist im Gange.

Capronaldazin (Bis-*n*-Amylazimethylen).

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH=N$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad|$$
$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH=N$$

Dasselbe wurde aus reinem Capronaldehyd vom Siedepunkte 128° (dargestellt aus reinem capronsauren Kalk und Calciumformiat) und Hydrazinhydrat auf die schon beschriebene Weise erhalten. Auch hier war die Ausbeute keine so gute wie beim Isobutyraldazin. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ging die Hauptmenge von 242—250° über, aus welcher Fraction sich beim nochmaligen Destilliren der grösste Theil bei 246° abscheiden liess. So gereinigt stellt das Capronaldazin ein wasserhelles dickflüssiges Öl vom charakteristischen Aldazingeruch dar.

0·0470 *g* Substanz bewirkten eine Erhöhung des Druckes um 23·4 *mm* Hg (Heizflüssigkeit Anilin, Constante für Anilin = 97·33 *mm* Hg). Moleculargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{24}N_2$
m.....	196	196

Daraus erhellt die Reinheit des Productes.

Beim Zusammenbringen von reinem

Capronaldazin und Salzsäure

in trockener ätherischer Lösung tritt auch die Spaltung in Hydrazinchlorhydrat und Capronaldehyd ein, was sich leicht durch Auftreten des charakteristischen Geruches von Capronaldehyd erkennen lässt. Ausserdem zeigt der dabei ausgeschiedene weisse Körper alle Eigenschaften und Reactionen des Hydrazinbichlorhydrates.

Über Isobutylidenaceton und Abkömmlinge desselben

von

Adolf Franke und **Leopold Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. October 1899.)

Bei Gelegenheit der experimentellen Revision der über die Condensationsproducte des Isobutyraldehydes in der Literatur vorliegenden Angaben haben wir[1] als ein von den verschiedenen Autoren unter verschiedenen Bezeichnungen und Formeln beschriebenes »Condensationsproduct« dieses Aldehydes einen Körper aufgefunden, den wir als das Isobutylidenaceton erkannt haben.

Wenngleich es uns möglich war, für dieses erstlich befremdende Resultat eine Erklärung in der Gegenwart des dem Isobutyraldehyd beigemengten Acetons zu finden, haben wir es doch für nothwendig gehalten, die von uns für dieses Condensationsproduct erschlossene Constitution durch weitere Versuche zu stützen und ausser Zweifel zu stellen.

Wenn wir damit ein wenig über den Rahmen unserer seinerzeit[2] ausgesprochenen Absicht hinausgingen, so glaubten wir hiefür genügenden Grund darin zu finden, dass das Isobutylidenaceton zu einer Classe von Verbindungen zählt, die, so interessant sie auch sind, noch recht wenig untersucht, ja in ihrer, aus der Bildungsweise erschlossenen Constitution noch keineswegs sichergestellt sind.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XIX, 354 ff.

[2] A. a. O. S. 358.

Denn im Gegensatze zu den Condensationsproducten aliphatischer Aldehyde, die durch die Arbeiten Lieben's und seiner Schüler so gründlich aufgehellt sind, ist für die Condensationsproducte aliphatischer Aldehyde mit Ketonen von Barbier und Bouveault, die im Anschlusse an Claisen's Untersuchungen in der aromatischen Reihe diese Körper dargestellt und beschrieben haben, nicht allzureiches Material beigebracht und eigentlich in keinem Falle ein directer Beweis für die von ihnen angenommene — allerdings höchst wahrscheinliche — Constitutionsformel der entstehenden Körper geführt worden.

Es erschien uns nicht unangebracht und in Rücksicht besonders auf die schönen und weittragenden Arbeiten Tiemann's in der Ionenreihe, die einer gleichen Reaction entspringen, wünschenswerth, diese Lücke wenigstens theilweise auszufüllen und an dem einfachen Beispiele, zu dem wir das Material gerade in Händen hatten, nachzuweisen, dass der Condensationsprocess zwischen Fettaldehyd und Aceton in keinem anderen als dem Sinne verläuft:

$$R.CHO + CH_3.CO.CH_3 = H_2O + R.CH:CH.COCH_3$$

unter Reaction also des Aldehyd- und nicht des Ketonsauerstoffes.

Bei Gelegenheit der zu diesem Nachweis unter anderen Versuchen auch unternommenen Oxydation des Isobutylidenacetons haben wir auch einige Beobachtungen an der noch sehr wenig bekannten Isobutyrylameisensäure machen können, die uns eines gewissen Interesses werth erschienen.

Da in den letzten Jahren[1] im hiesigen Laboratorium gezeigt wurde, wie die Condensationsprocesse der aliphatischen Aldehyde zunächst unter »aldolartiger« Anlagerung der Componenten verlaufen, schien es uns von Interesse, nachzuweisen, dass auch in dem vorliegenden Falle der Condensation unter Wasserabspaltung zu dem ungesättigten Producte die Bildung eines »aldolartigen« Additionsproductes der beiden Reagenten

[1] Monatshefte für Chemie, XVII, XVIII, XIX.

vorangehe; für den einfachsten Fall der Aldehyd-Keton-Condensation hat schon Claisen[1] vor einigen Jahren diesen Beweis erbracht, indem er aus Acetaldehyd und Aceton zunächst »Hydracetylaceton« $CH_3.CH.OH.CH_2CO CH_3$ (Pentan-2-ol-4-on) (vielleicht Acetolaceton zu nennen) und daraus Äthylidenaceton $CH_3CH = CH.CO CH_3$ (Δ2-Penten-4-on) darstellte. Den gleichen Process auch auf die Reaction zwischen Isobutyraldehyd und Aceton zu übertragen, ist Claisen, wie er vor Kurzem[2] berichtet, und zwar aus später zu würdigenden Gründen, nicht gelungen. Wir haben den gesuchten Körper erhalten und in seiner — nicht fraglosen — Constitution sichergestellt.

Experimentelles.

Darstellung und Eigenschaften des Isobutylidenacetons.

Äquimoleculare Mengen reinen (aus polymeren zurückgewonnenen) Isobutyraldehydes und reinen Acetons werden mit dem gleichen Volum 10procentiger Natronlauge durch einige Tage stehen gelassen. Dann wird die Ölschichte abgehoben, mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und fractionirt destillirt. Die Hauptmenge des Öles geht, nachdem unveränderter Aldehyd und Aceton abdestillirt sind, zwischen 140° bis 160° als schwach gelbgefärbtes Öl über. Ein nicht unbeträchtlicher Rückstand hinterbleibt, der in weiten Grenzen und inconstant siedend, ein Gemenge complicirterer ungesättigter Condensationsproducte[3] vorstellt. Durch wiederholte Destillation der Hauptpartie lässt sich dieselbe, allerdings unter jedesmaligem Verluste, in engeren Grenzen von 153—156° siedend erhalten, erscheint aber, der etwas gelblichen Färbung und eines gewissen unangenehmen Nachgeruches halber, noch nicht ganz rein. Durch Destillation unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom wird dann der Körper als völlig farblose,

[1] Ber., *25*, 3164.

[2] Annalen, Bd. 306, S. 322 ff.

[3] Franke und Kohn, Monatshefte für Chemie, XIX, 374 f.

bei wiederholter Überdestillation unter 16 *mm* bei 51° siedende Flüssigkeit von sehr starkem, anfangs nicht unangenehmen, später widerlichen Geruch erhalten, die unter gewöhnlichem Druck (750 *mm*) den corrigirten Siedepunkt 157° zeigt.

Die Analyse auch des wiederholt im Vacuum unter CO_2-Zufuhr destillirten, scharf getrockneten Körpers, der alle Anzeichen der Reinheit bietet, führt doch, wie wir bereits[1] erwähnt haben, nicht zu den theoretischen Zahlen.

Von unseren zahlreichen Verbrennungen führen wir nur die an, deren Resultate den geforderten Werthen am nächsten kommen.

I. 0·1239 *g* Substanz (mit Bleichromat im 25flammigen Ofen verbrannt) gaben 0·1374 *g* Wasser und 0·3349 *g* Kohlensäure.

II. 0·2846 *g* Substanz gaben 0·2750 *g* Wasser und 0·7700 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{12}O$
	I	II	
H	11·09	10·76	10·72
C	73·8	73·8	75·00

Wir haben schon seinerzeit[2] darauf hingewiesen, dass Perkin,[3] der unzweifelhaft den identischen Körper in der Hand hatte, aus seinen Analysenresultaten, die den unseren sehr nahekommen, den falschen Schluss auf die Formel $C_{12}H_{22}O_2$ gezogen hat und dass er dabei demselben Irrthum wie Pfeiffer[4] und Urech[5] verfallen ist.

Es muss hier betont werden, dass auch Barbier und Bouveault[6] nicht mit der Theorie übereinstimmende Analysen-

---

[1] A. a. O. S. 371.
[2] A. a. O. S. 371.
[3] Journ. chem. Soc. 43, I., 90 ff.
[4] Ber., *5*, 669.
[5] Ber., *12*, 191, 1744; *13*, 483, 590.
[6] Compt. rend., 120, 1270 ff.

resultate zu erhalten vermochten, so dass sie überhaupt darauf verzichteten, aus den Ergebnissen der Verbrennung dieser ungesättigten Ketone auf deren Zusammensetzung zu schliessen.

Und jüngstens hat wieder Claisen[1] die Schwierigkeiten bei der Verbrennung des Äthylidenacetons hervorgehoben und Zahlen für dasselbe angeführt, die trotz ganz besonderer Vorsichtsmassregeln bei Reinigung und Verbrennung des Körpers noch immer im Kohlenstoff um circa 1% von den geforderten abweichen.

Claisen beruft sich auch auf die Angabe Kekule's, der bei der Verbrennung des Crotonaldehydes mit den gleichen Schwierigkeiten zu kämpfen hatte.

Endlich hat der Eine von uns bei dem ungesättigten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ aus Valeral die gleichen Erfahrungen zu machen und auf sie besonders hinzuweisen Gelegenheit gehabt.

Überblickt man diese Reihe ganz gleichartiger, auffälliger Beobachtungen, so will es scheinen, dass die ganze Serie ungesättigter Condensationsproducte aus Aldehyden oder Aldehyden+Ketonen die Eigenthümlichkeit besitzt, bei der Verbrennung leicht um 1% zu niedrige Kohlenstoffzahlen zu geben. Was die Ursache sein mag, lässt sich wohl schwer entscheiden. An Schwerverbrennlichkeit, wie Claisen meint, möchten wir doch nicht glauben, zumal Körper von der ganz gleichen Kette, wie die nur um H_2O reicheren entsprechenden Aldole oder die um ein Sauerstoff reicheren Säuren keinerlei Auffälligkeiten bei der Analyse zeigen. Barbier und Bouveault wieder erklären die Verbrennungsresultate mit der Unmöglichkeit, die Körper vollständig vom Wasser zu befreien.

Wir glauben, dass die Schwierigkeit nicht so sehr darin gelegen ist, die Körper für die Analyse rein darzustellen, als vielmehr sie in diesem ganz reinen Zustand auch nur einige Minuten zu erhalten. Es scheint uns, dass die doppelte Bindung im Vereine mit dem Carbonyl sie befähigt, überaus rasch aus der Luft Sauerstoff oder Feuchtigkeit aufzunehmen, die auch nur in Spuren addirt, das geringe Minus im Kohlenstoffgehalt bei der Verbrennung erklären würden.

---

[1] Annalen, Bd. 306, S. 327 f.

Für diese unsere Annahme scheint uns auch die folgende Beobachtung zu sprechen:

30 *g* ganz reines, im Vacuum unter Kohlensäure-Durchleitung mit Dephlegmator wiederholt fractionirtes Isobutylidenaceton, das vollständig bei 51° unter 16 *mm* überging, wurde 2—3 Monate in einem Fläschchen, dessen eingeriebener Glasstopfen ausnehmend gut schloss, stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde das äusserlich kaum veränderte, nur etwas gelblich gewordene Product unter gleichen Vorsichtsmassregeln der Destillation unterworfen. Es gingen bei 16 *mm* unterhalb 100° nur einige Tropfen von ausgeprägt saurem Charakter über; fast die ganze Menge hatte sich in ein hochsiedendes Öl verwandelt, das beim weiteren Destillationsversuche sich unter überaus heftiger Explosion zersetzte.

Es ist nicht zu zweifeln, dass eine Veränderung — durch Oxydation jedenfalls —, die in längerer Zeit solche Dimensionen annimmt, auch im Laufe einiger Minuten schon den Körper in einer bei der Analyse wohl merkbaren Weise verunreinigt. Dabei kann die Verunreinigung des frisch destillirten Körpers doch so gering sein, dass sie bei anderweitigen Bestimmungen nicht erkennbar ist.

So ergab die Molekelgewichtsbestimmung, die wir behufs Controle der Zusammensetzung des Productes, besonders da ihm Perkin und die Anderen die Formel $C_{12}H_{22}O_2$ zutheilen zu müssen glaubten, wiederholt und sorgfältig ausgeführt haben:

I. 0·0851 *g* Substanz gaben nach V. Meyer 18·5 cm^3 Luft bei 21° und 753 *mm* (Heizdampf: Anilin).

II. 0·0233 *g* Substanz gaben nach Bleier-Kohn im Wasser eine Druckerhöhung von 16·6 *mm* Hg (Constante 79·7).

III. 0·0225 *g* Substanz gaben nach Bleier-Kohn im Wasser eine Druckerhöhung von 175 *mm* Paraffinöl (Constante 875).

Gefunden			Berechnet für $C_7H_{12}O$
I	II	III	
115	112·3	112·5	112

Gleicherweise gestattet den Schluss auf Reinheit und Zusammensetzung, sowie auf das Vorhandensein der doppelten Bindung, das Resultat der quantitativ durchgeführten Bromaddition:

0·9130 *g* im Vacuum destillirten Isobutylidenacetons verbrauchten bei —10° in Chloroform gelöst, bis zum Auftreten von BrH 1·2966 *g* Brom.

	Berechnet für $C_7H_{12}O+2Br$
Br	1·304 *g*

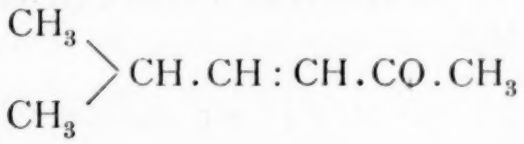
Wir haben bei späterer Gelegenheit zu präparativen Zwecken diese Bromaddition unter gleichen Bedingungen in grösserem Maassstabe wiederholt. Dabei verbrauchten 20 *g* reines Product 28·7 *g* Brom (berechnet 28·6 *g*).

Nach Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt das Dibromisobutylidenaceton $C_7H_{12}Br_2O$ als dunkelgefärbte, zähe Flüssigkeit, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Beim Destillationsversuch — auch unter stark vermindertem Drucke — tritt Zersetzung unter BrH-Abspaltung ein. Durch Destillation mit Wasserdämpfen lässt sich das Dibromproduct in einer schöneren Form als hellgelbes, schweres, eigenthümlich riechendes Öl gewinnen. Aber auch in diesem Zustande grösserer Reinheit hält es die Vacuumdestillation nicht aus.

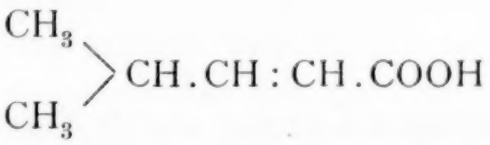
Wie zu erwarten, gibt das Isobutylidenaceton die Jodoformreaction, und zwar sehr deutlich. Man kann schon hieraus auf das Vorhandensein der Gruppe CH_3CO und sohin auf den Verlauf der Reaction zwischen Aldehyd und Aceton schliessen.

Die Lieben'sche Jodoformreaction ist bekanntlich ein oxydativer Abbau. Die Producte desselben lassen sich unter bestimmten Bedingungen fassen. Nach den schönen Untersuchungen von Wallach, Semmler und Tiemann geben die Methylketone $RCOCH_3$ mit Brom und Kali behandelt, neben Bromoform, respective Tetrabromkohlenstoff, die Säuren RCOOH.

Unter Annahme der Constitution



für unser in Rede stehendes Condensationsproduct musste also bei dem Abbau mit Brom die Säure

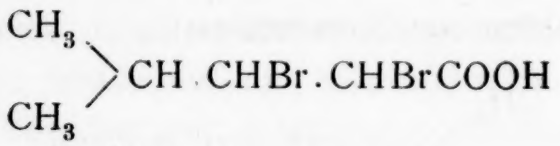


entstehen. Diese Säure (4-Methyl-Δ2-Pentensäure) ist bekannt, und zwar von L. Braun[1] als α,β-Isohexensäure beschrieben.

Abbau des Isobutylidenacetons durch Brom und Kali.

In eine Suspension von 15 *g* Isobutylidenaceton in 600 *g* Wasser wurden unter gutem Umschütteln 50 *g* Brom, gelöst in $^3/_4$ *l* verdünnter Kalilauge, tropfenweise einfliessen gelassen. Sofort begann die Abscheidung eines schweren Öles ($CHBr_3$ und CBr_4), das nach mehrstündigem Stehen dem Reactionsgemisch durch Äther entzogen wurde; die vom Brom befreite alkalische Lösung wurde eingeengt, dann mit Schwefelsäure angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Die in Äther gegangene organische Säure wurde behufs Reinigung nochmals in Kalisalz überführt, aus dem gereinigten Salz durch Mineralsäure in Freiheit gesetzt und so als gelbbraungefärbtes, unangenehm riechendes dickliches Öl erhalten. Im Vacuum destillirt, ging unterhalb 100° eine farblose, wasserhelle, stark saure Flüssigkeit über, die unter gewöhnlichem Druck einen Siedepunkt von 210° zeigte (Braun, a. a. O. 212°) und auch sonst in allen Eigenschaften sich mit der von Braun beschriebenen Säure identisch erwies. Ihr Dibromadditionsproduct — durch Zutropfen von Brom in die Chloroformlösung der Säure bereitet — zeigte den Schmelzpunkt 125°. Braun gibt für die α-, β-Dibromisocapronsäure:

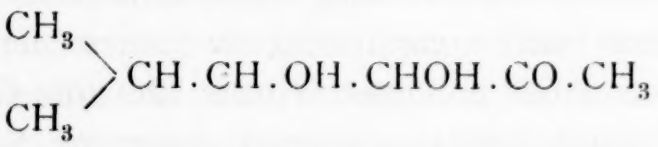
[1] Monatshefte für Chemie, XVII, S. 213 ff.



den Fp. 127° an. Da von Braun ein exacter Constitutionsnachweis für die α-, β-Isohexensäure geführt worden ist, ist durch die Identität unserer durch Abbau erhaltenen Säure mit seiner die Constitution des Isobutylidenacetons so gut wie sichergestellt.

Abbau des Isobutylidenacetons durch Oxydation mit Permanganat.

Nach den schönen Arbeiten von G. Wagner und Tiemann, die auf den von Baeyer und Fittig erkannten Gesetzmässigkeiten fussen, war von vornherein zu erwarten, dass unser Körper bei der Oxydation mit neutralem Kaliumpermanganat an den doppelten Bindungen zwei Hydroxyle anlagern, also unter Zugrundelegung der oben abgeleiteten Constitutionsformel in ein Ketoglykol:



übergehen würde. Dieses müsste gegen Oxydationsmittel höchst unbeständig sein und durch weitere oxydative Spaltung zwischen den beiden Hydroxylen Isobuttersäure und Brenztraubensäure liefern.

Unser Augenmerk war also zunächst darauf gerichtet, unter den Oxydationsproducten des Isobutylidenacetons die Brenztraubensäure aufzufinden.

Wir oxydirten also das Isobutylidenaceton in der Kälte mit der für 3 Atome Sauerstoff berechneten Menge neutralen Permanganats, befreiten das Reactionsgemisch, nachdem Entfärbung rasch eingetreten war, durch Ausschütteln mit Äther von Neutralproducten, filtrirten vom Braunstein und prüften die stark eingeengte, dann angesäuerte Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin. Es fiel ein massiger, gelber Niederschlag heraus, der umkrystallirt den Schmelzpunkt 140° zeigte.

Da die Angaben über den Schmelzpunkt des Brenztraubensäurephenylhydrazons nicht übereinstimmten, bereiteten wir uns zum Vergleich ein solches und fanden seinen Schmelzpunkt wesentlich höher bei 175°. Auch in der Löslichkeit in Alkohol unterschieden sich die beiden Hydrazone, denn während das Brenztraubensäurehydrazon in kaltem Alkohol weit schwieriger löslich ist als in heissem, löste sich unser Hydrazon auch in kaltem Alkohol sehr leicht auf und konnte aus demselben nur durch Ausfällen mit viel Wasser gewonnen werden. Auch die Stickstoffbestimmung, die mit der Substanz vorgenommen wurde, gab weit von den für Brenztraubensäurephenylhydrazon geforderten Werthen abstehende Zahlen.

0·1665 *g* Substanz gaben 20·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 746 *mm* Luftdruck und 21°.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_2 = N.NHC_6H_5$
13·7	15·78

Um die Natur dieser also zweifellos von der Brenztraubensäure verschiedenen Ketonsäure zu erkennen, wiederholten wir die Oxydation des Isobutylidenacetons in grösserem Maassstabe, indem wir 20 *g* mit 50 *g* Kaliumpermanganat in 1procentiger Lösung unter Eiskühlung versetzten. Die entfärbte Lösung befreiten wir durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther von Neutralproducten — als welche wir nur unveränderte Substanz zurückerhielten —, filtrirten vom Braunstein ab und destillirten mit Wasserdämpfen. Mit denselben ging ein Öl über, das den Geruch nach Isobutyraldehyd zeigte und sowohl durch seinen Siedepunkt, als durch Überführung in das bei 61° schmelzende Polymere identificirt wurde.

Nach Ansäuern des Kolbenrückstandes wurden durch Äther die organischen Säuren ausgezogen und ein Theil derselben durch Phenylhydrazinchlorhydrat ausgefällt. Das Hydrazon schmolz wieder bei 140°.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas gaben, wie schon erwähnt, 0·1665 *g* Substanz 20·5 *cm*³ Stickstoff bei 746 *mm* Druck und einer Temperatur von 21°; i. e.:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für ein Hydrazon $C_5H_8O_2.N_2HC_6H_5$
N.....	13·7	13·59

Das Resultat dieser Bestimmung im Zusammenhalte mit der Auffindung von Isobutyraldehyd in dem Wasserdampfdestillat des Oxydationsgemisches musste auf den Gedanken bringen, dass die entstandene Säure Isobutyrylameisensäure sei, die, ähnlich der Brenztraubensäure, beim Kochen der wässerigen Lösung leicht in Kohlensäure und in den entsprechenden Aldehyd zerfallen konnte. Nun ist die Isobutyrylameisensäure von Brunner[1] aus Isobutyrylcyanid dargestellt und auch ihr Hydrazon beschrieben. Der angegebene Schmelzpunkt derselben, 129°, unterscheidet sich aber so sehr von den von uns beobachteten, dass auf Identität nicht geschlossen werden konnte.

Zur Lösung der Frage mussten wir uns also selbst Isobutyrylameisensäure darstellen. Wir benützten dazu den seinerzeit von Claisen angegebenen Weg zur Darstellung von α-Ketosäuren:

Darstellung von Isobutyrylameisensäure.

Aus chemisch reiner Isobuttersäure (gewonnen aus entpolymerisirtem Isobutyraldehyd) stellten wir uns nach den Angaben von Fittig und Ott[2] durch Destillation mit Phosphortrichlorid Isobutyrylchlorid her. Wir machten dabei im Gegensatze zu den genannten Autoren die Beobachtung, dass sich auf diesem Weg ein reines (PCl_3freies) Präparat nicht erhalten lässt. Selbst wenn man schon mehrfach rectificirtes Isobutyrylchlorid wiederholt mit reiner Isobuttersäure destillirt, gibt das Destillat noch immer Phosphorsäurereaction.

Dieses — also nicht ganz phosphorfreie — Isobutyrylchlorid (32 *g*) erhitzen wir durch 20 Stunden in einem Glaskolben, der zur Vermeidung von Korkdichtung durch Glasschliff

[1] Monatshefte für Chemie, XV, 761.

[2] Annalen, Bd. 227, S. 61.

mit dem Rückflusskühler verbunden war, mit 40 *g* reinem Cyansilber. Die Reaction ging im Wasserbade bei gewöhnlichem Druck während dieser Zeit vollständig vor sich, und wir erhielten den vorliegenden Angaben gemäss bei der Destillation des Reactionsgemisches beide Cyanide, das monomoleculare (Siedepunkt 100—200°) und das dimoleculare (Siedepunkt 200° bis 220°). Die gleichen Producte hatte Brunner[1] durch Digestion von Isobuttersäureanhydrid mit Cyankalium erhalten. Seinen Angaben folgend, wurden beide Nitrile vereinigt und durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure in das einfache Amid der α-Ketosäure übergeführt, wobei wir die Beobachtung Brunner's, dass »Diisobutyrylcyanid durch Schwefelsäure starker Concentration in monomoleculares Cyanid überzugehen scheint«, vollauf bestätigt fanden, denn aus dem Gemenge beider Nitrile, in dem das dimoleculare vorherrschte, wurde fast nur Isobutyrylameisensäureamid gebildet. Dasselbe krystallisirt entsprechend Brunner's Angabe aus Äther in wohlausgebildeten, quadratförmigen Blättchen von glimmerartigem Bruch und zeigte den Fp. 110° (Brunner 107°).

Wie wenig glatt übrigens diese Synthese des Isobutyrylameisensäureamids vor sich geht, erhellt daraus, dass wir trotz sorgfältigen Arbeitens aus 32 *g* Isobutyrylchlorid nur 2·5307 *g* reines Amid erhalten haben.

Dieses wurde mit concentrirter Salzsäure einige Stunden am Wasserbad erwärmt und die gebildete Säure erschöpfend mit Äther extrahirt. Wir erhielten so 2·2758 *g* (berechnet 2·5 *g*) reine, trockene Isobutyrylameisensäure; die ausgeätherte, wässerige Lösung gab mit Phenylhydrazinchlorhydrat noch immer einen schwachen Niederschlag. Die Verseifung des Amids scheint demnach quantitativ zu verlaufen.

Zur Reinheitsbestimmung der so gewonnenen Säure wurde ein Theil derselben durch Kochen mit aufgeschlemmtem Calciumcarbonat ins Kalksalz verwandelt und dieses analysirt.

0·1670 *g* im Toluolbad getrockneten Kalksalzes hinterliessen beim Glühen bis zur Gewichtsconstanz 0·0347 *g* Ca O.

[1] L. c. S. 759.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_7O_3)_2Ca$
CaO	20·78	20·74

Die Säure war also völlig rein.

Ein anderer Theil derselben wurde durch Fällung mit Phenylhydrazinchlorhydratlösung in das Hydrazon übergeführt. Dasselbe erwies sich nach äusseren Eigenschaften, Löslichkeit, vor Allem nach seinem Schmelzpunkt als vollkommen identisch mit dem Hydrazon der aus dem Isobutylidenaceton durch Oxydation gewonnenen Säure. Beide Hydrazone schmolzen am selben Thermometer, nebeneinander mässig rasch erhitzt, bei 137°.[1] Die durch Oxydation des Isobutylidenacetons erhaltene Säure ist also unzweifelhaft Isobutyrylameisensäure.

Nach Auffindung dieser Ketosäure als des einen Spaltungsproductes, suchten wir uns über die anderen bei der Oxydation des Isobutylidenacetons entstehenden Körper Rechenschaft zu geben. Neutrale Producte haben wir, wie erwähnt, nicht aufgefunden, mit Ausnahme von Isobutyraldehyd, dessen Entstehung wir schon durch den Zerfall der Isobutyrylameisensäure bei der Wasserdampfdestillation erklärt haben. Somit waren die anderen Spaltungsproducte bei den Säuren zu suchen.

In der That zeigte die durch Oxydation des Isobutylidenacetons erhaltene saure Flüssigkeit, die der starken Phenylhydrazinreaction zufolge reichlich Isobutyrylameisensäure enthielt, einen Geruch nach flüchtigen Fettsäuren, und es erwies sich auch durch eine Kalkbestimmung, die mit einem aus diesem

[1] Wir wollen hier darauf hinweisen — was schon Emil Fischer wiederholt betont hat —, dass die Angaben von Schmelzpunkten bei Hydrazonen nur dann von Vergleichswerth sind, wenn die Schnelligkeit des Erhitzens der Schmelzprobe mit angeführt wird. Der Schmelzpunkt 137° bezieht sich auf ziemlich rasches Erhitzen, bei langsamerem Erhitzen (bis 100° 5 Minuten, von 100—120° $2^1/_2$ Minuten, von 120—134° 4 Minuten) zeigte das Hydrazon den Schmelzpunkt 134°. Nur wenn man in genau der gleichen Weise verfährt, stimmen die Schmelzpunkte überein, bei schnellerem oder langsamerem Erhitzen kann der Schmelzpunkt leicht um einige Grade höher, respective niederer gefunden werden.

Säuregemisch ohne Fractionirung dargestellten Salze vorgenommen wurde (CaO gefunden = 22·33%, berechnet auf isobutyrylameisensaures Calcium CaO = 20·74%), der Gehalt an niederen Fettsäuren.

Zur Isolirung dieser uns interessirenden Partie wurde das Säuregemisch der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Die Fraction —70° zeigte deutlichen Geruch nach Essigsäure. Die von 70—75° (24 *mm* Druck) übergegangene Fraction wurde ins Kalksalz übergeführt und dasselbe durch fractionirte Krystallisation in zwei Partien getrennt.

Analyse der ersten (schwerer löslichen) Fraction.

I. 0·4911 *g*, zwischen Filtrirpapier abgepresst, gaben im Toluolbad 0·1451 *g* Wasser ab.
II. 0·3460 *g* trockenen Kalksalzes hinterliessen beim Glühen bis zur Gewichtsconstanz 0·0909 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2Ca+5aq$
H_2O.....	29·55	29·6
CaO	26·09	26·17

Analyse der zweiten (leichter löslichen) Fraction.

I. 0·3857 *g* gaben im Toluolbade 0·0647 *g* Wasser ab.
II. 0·3210 *g* im Toluolbade getrockneten Kalksalzes hinterliessen beim Glühen zur Gewichtsconstanz 0·0919 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden
H_2O.....	16·77
CaO	28·63

Die zweite Fraction gab schwache Ketonsäurereaction (Hydrazon Schmelzpunkt 139°); sie ist demnach und im Hinblick auf den Kalkgehalt ein Gemenge von isobuttersaurem, isobutyrylameisensaurem und essigsaurem Calcium.

Es waren also als oxydative Spaltungsproducte noch Isobuttersäure und Essigsäure aufgefunden worden. Das Auftreten der letzteren war als Spaltungsproduct des Moleküles $C_7\ldots$ neben der Isobutyrylameisensäure $C_5\ldots$ leicht erklärlich.

Über die Entstehung der Isobuttersäure mussten wir uns noch Rechenschaft geben.

Als Spaltungsproduct des Isobutylidenacetons hätte sie nur neben Brenztraubensäure auftreten können:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH=CH-CO-CH_3 =$$

$$= \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.COOH + COOH-CO-CH_3.$$

Letztere hatten wir aber unter den Oxydationsproducten nicht nachzuweisen vermocht. Nach Berücksichtigung des Umstandes nun, dass wir diese Isobuttersäure in dem Destillat eines Säuregemisches aufgefunden hatten, in welchem wir vor der Destillation reichlich Isobutyrylameisensäure nachgewiesen hatten, erschien uns die Frage naheliegend, ob nicht die Isobuttersäure ihre Entstehung einem secundären Processe, nämlich einer Kohlenoxydabspaltung aus der Isobutyrylameisensäure verdanke. Dies schien uns umso eher im Bereiche der Möglichkeit, als derartige Reactionen bei aromatischen α-Ketosäuren bereits wiederholt beobachtet worden und jüngstens erst von W. Wislicenus auch in der aliphatischen Reihe bei gewissen Abkömmlingen der Oxalessigester entdeckt und sorgfältig studirt worden sind.

Wir hielten die Frage für interessant genug, sie einer genaueren Prüfung zu unterziehen.

Versuch der Kohlenoxydabspaltung.

Etwa 1 *g* der reinen, synthetisch dargestellten Isobutyrylameisensäure wurde in einem für genaue Beobachtung zusammengesetzten Apparate, der den Nachweis auch sehr kleiner Mengen Kohlenoxyd gestattete, durch ungefähr eine halbe Stunde im Sieden erhalten. Es fand keine Kohlenoxydabspaltung statt, vielmehr zeigte die so erhitzte Säure bei der

nachfolgenden Destillation unter gewöhnlichem Druck den constanten Siedepunkt 167—169°, bei welcher Temperatur sie als farblose, etwas dickliche, nach Brenztraubensäure riechende Flüssigkeit überging, die, wie die folgende Analyse zeigt, ganz reine Ketonsäure darstellte.

0·4102 *g* der überdestillirten Säure wurden in wässeriger Lösung durch Erwärmen mit aufgeschlemmtem Calciumcarbonat ins Kalksalz verwandelt. Dasselbe schied sich beim Eindunsten der vom Calciumcarbonat vollständig befreiten Lösung in sternförmig gruppirten, farblosen Krystallen ab.

I. 0·2311 *g* zwischen Filtrirpapier abgepresst, gaben im Toluolbade 0·0258 *g* Wasser ab.
II. 0·2053 *g* im Toluolbade getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen bis zur Gewichtsconstanz 0·0429 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$(C_5H_7O_3)_2Ca+2aq$	$(C_5H_7O_3)_2Ca$
H_2O	11·16	—	11·76	—
CaO	—	20·90	—	20·74

Die Isobutyrylameisensäure lässt sich also auch unter gewöhnlichem Druck ohne jegliche Zersetzung destilliren.

Im Anschlusse mag erwähnt werden, dass auch Brenztraubensäure — nach einem Parallelversuche — unter den beschriebenen Bedingungen kein Kohlenoxyd abspaltet. Der Essigsäuregeruch ist der Brenztraubensäure inhärent.

In Übereinstimmung mit dem Nachweis, dass die Isobuttersäure ihre Entstehung nicht einer Kohlenoxydabspaltung bei der Destillation der Isobutyrylameisensäure verdankt, steht auch die Thatsache, dass wir Isobuttersäure auffanden, als wir das durch Oxydation des Isobutylidenacetons erhaltene Säuregemisch vor jeder Destillation durch Ausfällen mit Phenylhydrazinchlorhydrat von Isobutyrylameisensäure befreiten und

das Filtrat auf die übrigen organischen Säuren verarbeiteten. Hiebei wurden dieselben in Form ihrer Silbersalze erhalten, aus welchen sich durch fractionirte Krystallisation essigsaures und isobuttersaures Silber abscheiden liess.

Analyse.

I. Fraction (am schwersten lösliches Salz):

0·2362 *g* gaben beim Glühen 0·1321 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
Ag.....	55·9	55·38

II. Fraction (am leichtesten lösliches Salz):

0·2132 *g* gaben 0·1372 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
Ag.....	64·4	64 67

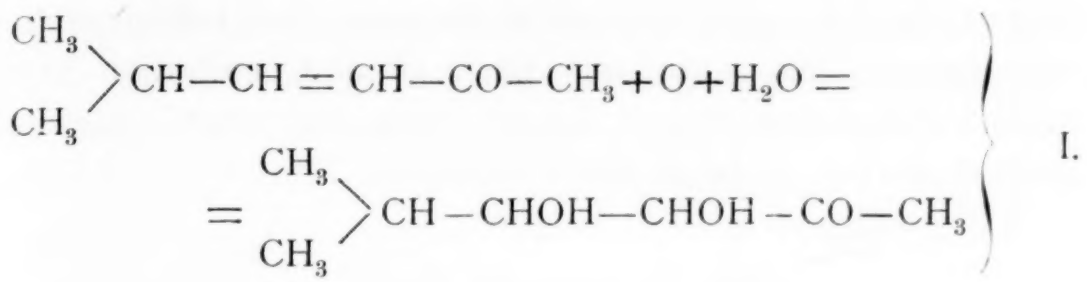
Für das Entstehen der Isobuttersäure bleibt die Annahme, dass sie durch weitergehende Oxydation der primär gebildeten Isobutyrylameisensäure entstehe. In der That ist diese Ketonsäure gegen oxydirende Mittel überaus unbeständig, sie oxydirt sich schon beim Digeriren mit Silberoxyd und liefert dabei Isobuttersäure.

0·2760 *g* des bei der Behandlung von reiner Isobutyrylameisensäure mit Silberoxyd entstandenen Salzes hinterliessen beim Glühen 0·151 *g* Ag.

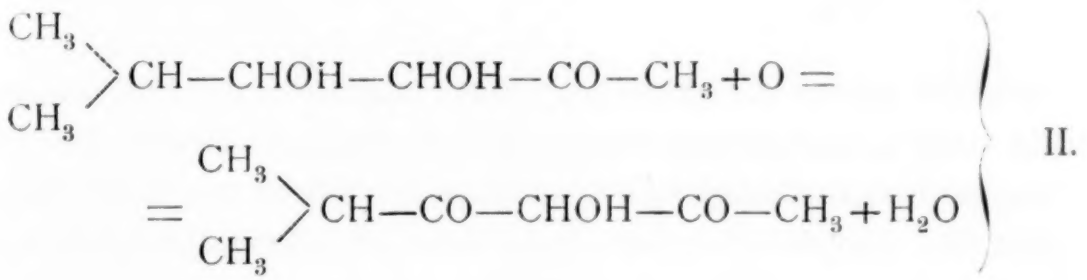
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_4H_7O_2Ag$	$C_5H_7O_3Ag$
Ag.....	54·71	55·35	48·43

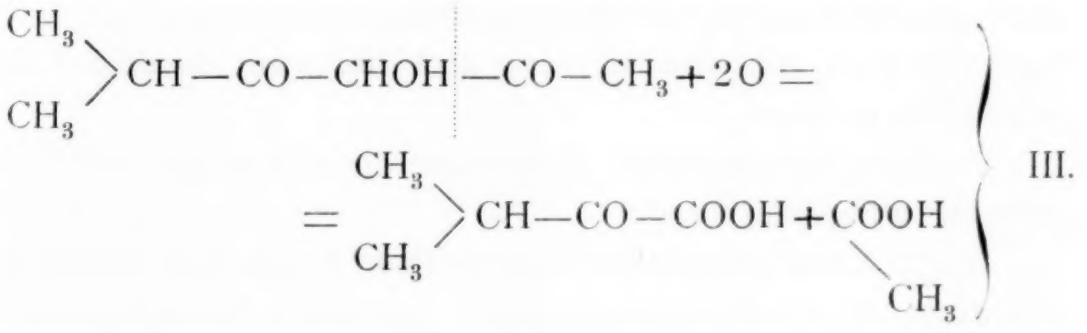
Die von uns als Oxydationsproducte des Isobutylidenacetons aufgefundenen Säuren, Isobutyrylameisensäure und Essigsäure (die Isobuttersäure entsteht secundär) stehen mit der angegebenen Formel unseres Condensationsproductes in bester Übereinstimmung. Sie zeigen, dass die Oxydation des Körpers nach folgendem Schema verläuft:



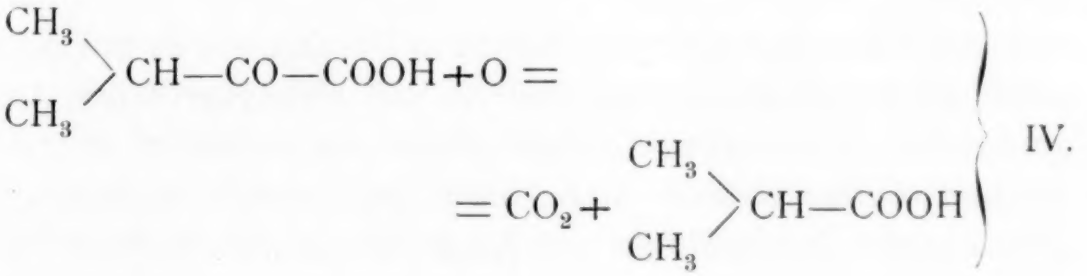
I.



II.



III.



IV.

Dieser interessante Oxydationsverlauf gibt zu folgenden Bemerkungen Anlass:

Erstens ersieht man, dass die ältere Annahme, dass ungesättigte Verbindungen bei der Oxydation an der Stelle der

doppelten Bindung zerfallen, nicht allgemein giltig ist und leicht zu falschen Schlüssen führen kann, dass man vielmehr zunächst Hydroxyladdition an den Äthylenbindungen und dann von der gewesenen Stelle der doppelten Bindung ganz unabhängige Weiteroxydation zu erwarten hat.

Zweitens ist es bemerkenswerth, dass hier aus einem Keton durch Oxydation eine Ketonsäure entsteht, die die Carbonylgruppe an einer ganz anderen Stelle trägt. Durch Rückschluss vom Oxydationsproduct auf die in ihrer Constitution unbekannte Ausgangssubstanz könnte man hier sehr leicht irregeführt werden (etwa zu einer Formel

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH.CO.CH:CH.CH_3 = C_7H_{12}O).$$

Wir legten besonderen Werth darauf, die oben angenommenen Zwischenproducte, das Ketoglykol I und den Diketoalkohol II thatsächlich zu fassen. Wenn es trotz sorgfältigsten Arbeitens nicht gelungen ist, den einwandfreien Nachweis dieser Körper zu liefern, so liegt dies einerseits an deren ausserordentlicher Unbeständigkeit, anderseits an ihren Eigenschaften, die eine Isolirung und Reinigung derselben fast unmöglich machen.

Auf folgendem Wege haben wir die allerdings noch unreinen Producte erhalten:

30 *g* Isobutylidenaceton wurden in 1 *l* Eiswasser suspendirt und dazu 30 *g* Kaliumpermanganat (die auf 1 Atom Sauerstoff berechnete Menge) gelöst in 2 *l* Wasser unter Eiskühlung tropfenweise zugefügt. Die entfärbte Lösung wurde mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt und so viel unangegriffenes Ausgangsproduct zurückgewonnen. Dann wurde filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und durch nochmaliges wiederholtes Ausschütteln mit Äther die Säuren entfernt. Die nun von ätherlöslichen Neutralproducten und Säuren befreite Lösung wurde durch Natriumbicarbonat genau neutralisirt und im Vacuum eingeengt. Es hinterblieb neben viel Sulfat ein schwachgelber, dicker Syrup, der durch wiederholtes Ausziehen mit absolutem Alkohol von den anorganischen Salzen befreit

wurde. Wir mussten diese Methode wählen, weil der entstandene Körper weder in Äther, Ligroin, Chloroform löslich ist, noch sich durch Destillation im Vacuum reinigen lässt. Er zersetzt sich beim Erhitzen schon unter 100°, wobei der Geruch nach verbranntem Zucker auftritt. Nach Verjagen des Alkohols erhielten wir ihn in Form eines dicken, gelben Syrups von stark bittersüssem Geschmack, der mit Phenylhydrazin lebhaft reagirt, aber kein wohlcharakterisirtes Product entstehen lässt.

In derselben unreinen Form haben wir das Ketoglykol auf folgende Weise erhalten:

31 *g* des oben beschriebenen Dibromids

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH.CHBr.CHBr.CO.CH_3$$

wurden mit der berechneten Menge Pottasche und 2 *l* Wasser gekocht. Dabei ging unter Kohlensäureentwicklung fast das gesammte Bromid in Lösung, ein Theil verharzte. Die wässerige Lösung hinterliess beim Eindampfen im Wasserbad und schliesslich im Vacuum neben Bromkalium den braunen Syrup, der die gleichen Eigenschaften aufwies und gleichfalls nicht analysenrein zu erhalten war.

Schliesslich haben wir noch die folgenden Versuche anzuführen, die mit der von uns angenommenen Constitutionsformel des Condensationsproductes in Übereinstimmung stehen.

Oximirung.

Mit den berechneten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in weingeistiger Lösung zusammengebracht, gibt das Isobutylidenaceton ein Oxim, das mit Äther dem Reactionsgemisch entzogen und durch wiederholte Destillation im Vacuum gereinigt, den Siedepunkt 103° bei 15 *mm* zeigt (Barbier und Bouveault geben den Kochpunkt 100° unter 6 *mm* Druck): farblose, wasserhelle Flüssigkeit von charakteristischem Geruch.

I. 0·2286 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·2060 *g* Wasser und 0·5524 *g* Kohlensäure.

II. 0·2730 *g* Substanz: 0·2474 *g* H_2O und 0·6588 *g* CO_2.

III. 0·1753 *g* Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl die 13·7 *cm*³ Zehntelnormalsäure neutralisirende Menge Ammoniak.

IV. 0·2273 *g* Substanz gaben nach Dumas 22 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 748 *mm* und 22°.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für C_7H_{12} : NOH
	I	II	III	IV	
C	65·91	65·84	—	—	66·14
H	10·01	10·08	—	—	10·23
N	—	—	10·94	11·28	11·02

Es sei daran erinnert, dass wir aus diesen Zahlen die Formel $C_7H_{12}O$ für das Condensationsproduct sicherstellen.

Die Existenz eines Oxims erweist die Anwesenheit einer Carbonylgruppe in dem Ausgangskörper.

Dass diese Ketoncharakter besitzt, folgt aus dem Verhalten des Oxims gegen Essigsäure-Anhydrid. Durch Einwirkung dieses Reagens geht das Oxim nämlich nicht — wie ein Aldoxim — in ein Nitril über, sondern liefert ein Acetylderivat, das nach Isolirung und Reinigung den Siedepunkt 132° unter 16 *mm* zeigt: farblose, wasserhelle, gleichzeitig nach Essigsäure und dem Oxim riechende Flüssigkeit, vollkommen übereinstimmend mit dem von Barbier und Bouveault erhaltenen Körper vom Siedepunkt 126° unter 10 *mm*.

Über die Natur der Verbindung lässt die Moleculargewichtsbestimmung keinen Zweifel.

0·0339 *g* Substanz gaben nach Bleier-Kohn im Xyloldampf eine Erhöhung von 199 *mm* Paraffinöl (Constante 978).

	Gefunden	Berechnet für das Acetylderivat $C_7H_{12}NO.COCH_3$	Berechnet für ein Nitril $C_7H_{11}N$
m	167	169	109

Energischer mit Essigsäureanhydrid behandelt, gibt das Oxim, respective sein Acetylderivat einen festen, hübsch krystallisirten Körper vom Schmelzpunkt 84°, der sich im Vacuum nicht destilliren lässt und Stickstoff (wahrscheinlich in Amidrestform) enthält.

Physikalische und chemische Eigenschaften sprechen dafür, dass dieser Körper ein Säureamid vorstellt. Er verdankt seine Entstehung jedenfalls einer »Beckmann'schen Umlagerung« des Oxims. In welcher der beiden möglichen Richtungen diese verlaufen sein mochte, ob also der Körper ein alkylirtes Acetamid (I.)

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH.CH:CH.C(=N.OH).CH_3 =$$

$$= \begin{cases} \nearrow \left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH.CH:CH)NH.CO.CH_3 & \text{I.} \\ \searrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle CH.CH:CH.CO.NH.CH_3 & \text{II.} \end{cases}$$

oder ein methylirtes Isohexensäureamid (II.) ist, konnte leider wegen Mangel an Material nicht entschieden werden.

Isobutyrolaceton.

Der strikte Nachweis, dass die Condensation des Isobutyraldehydes und Aceton zum Isobutylidenaceton durch ein aldolartiges Zwischenproduct durchgehe, ist uns erst nach mehrfachen Versuchen geglückt.

Nach den im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten hat sich insbesonders Pottaschelösung für im Sinne der Aldolbildung verlaufende Condensationen geeignet bewährt. Oft wurden auch günstige Resultate durch kurzes Stehenlassen über einem Stück festen Ätzkalis — wie dies von uns[1] seinerzeit angegeben worden ist — erzielt. Und neuerdings hat der

[1] L. Kohn, Monatshefte für Chemie, XVIII.

Eine von uns[1] im Cyankalium ein Condensationsmittel gefunden, das oft kräftig aldolisirend wirkt. Die gleiche Beobachtung hat auch Claisen schon früher gemacht[2] und jetzt ausführlicher[3] mitgetheilt. Alle diese Mittel lassen aber in diesem speciellen Falle im Stich. Man kann Isobutyraldehyd und Aceton über einer gesättigten Pottaschelösung monatelang — auch unter häufigem Schütteln — stehen haben, ohne dass irgendwelche Condensation eintritt. Es ist recht auffällig, dass nicht einmal der Isobutyraldehyd, der sonst gegen Pottaschelösung so empfindlich ist, für sich reagirt, er scheint aber durch die Gegenwart des Acetons (vielleicht nur als Verdünnung) an der Aldolbildung durch Pottasche gehindert zu sein.

Während Pottaschelösung keine Einwirkung hervorruft, ist die Wirkung des festen Kalis, so vorsichtig man auch zu Werke gehen mag, eine zu weitgehende. Es entstehen, wenn Reaction eintritt, eine ganze Reihe von Condensationsproducten, in der sich neben Isobutylidenaceton sehr viel höhere Körper vorfinden, das »Aldol« aber nicht einwandfrei nachweisen lässt.

Die Einwirkung des Cyankaliums auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Aceton wieder verläuft genau in der von Claisen, respective Niegemann beschriebenen Weise. Es reagirt der Isobutyraldehyd allein, und während Aceton unangegriffen bleibt, entsteht das von dem Einen von uns[4] beschriebene »Isobutyraldolcyanhydrin«.

Die gewünschte additionelle Condensation erzielten wir endlich auf folgende Weise:

Äquimoleculare Mengen reinen Aldehyds und Acetons wurden über gesättigter Pottaschelösung einige Tage stehen gelassen. Dann wurde der gut durchgeschüttelten Mischung nach und nach 10 cm^3 einer 10procentigen NaOH-Lösung zugesetzt. Als nach einigen Stunden Contraction der Ölschicht eintrat, wurde diese sofort von der alkalischen Flüssigkeit

[1] L. Kohn, ebenda, XIX, 519.

[2] Ber., *25*, 3164.

[3] Annalen, Bd. 306, S. 322 f.; siehe auch Niegemann, Dissertation, Rostock, 1894.

[4] L. Kohn, Monatshefte für Chemie, XIX, 520.

getrennt und nach sorgfältigem Waschen der Vacuumdestillation unterzogen. Es ging zunächst unveränderter Aldehyd und Aceton weg, dem folgte eine kleine Fraction, die mit Isobutylidenaceton identificirt werden konnte; endlich ging zwischen 90° bis 100° ein etwas dickliches, farbloses Öl über, während nur geringer Rückstand hinterblieb. Mehrmals fractionirt, resultirte schliesslich ein Öl von fadem, an Isobutylidenaceton erinnernden Geruch und etwas zäher Consistenz vom Siedepunkte 90° unter 16 *mm*. Diese Flüssigkeit stellt den gesuchten Körper, das

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH.CHOH.CH_2.CO.CH_3$$ 2Methyl-Hexen, 3-ol-5-on

vor.

I. 0·3354 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3229 *g* Wasser und 0·7925 *g* Kohlensäure.

II. 0·0350 *g* Substanz erzeugten bei der Molekelgewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn im Xyloldampf eine Druckerhöhung von 264·5 *mm* Paraffinöl (Constante für Xylol 978).

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{14}O_2$
	I	II	
C	64·45%	—	64·61%
H	10·69%	—	10·77%
m	—	129	130

(Nach Claisen wäre der Körper als »Hydroisobutyrylaceton« zu bezeichnen. Wir halten den Ausdruck Isobutyrolaceton für glücklicher).

Seine Constitution erscheint durch folgende Versuche sichergestellt. Ziemliche Beständigkeit gegen den oxydirenden Einfluss der Luft und Nichtbildung einer gleich hohen Säure machen die Anwesenheit einer Aldehydgruppe im Molekül unwahrscheinlich. Dagegen spricht die Jodoformreaction für das Vorhandensein der Gruppe CH_3CO...

Die Carbonylgruppe lässt sich auch durch Oximirung nachweisen.

Oximirung.

10 *g* Isobutyrolaceton werden mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in weingeistiger Lösung einige Tage stehen gelassen, dann wird das Reactionsproduct ausgeäthert und im Vacuum destillirt. Nach einer nicht geringen Fraction, die als Oxim des Isobutylidenacetons erkannt wurde, destillirt ein recht dickes, schwach gelbgefärbtes Öl von charakteristischem Oximgeruche beim Siedepunkte 126—129° unter 16 *mm* Druck über.

I. 0·2219 *g* Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 18·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 753 *mm* und 22°.

II. 0·0219 *g* Substanz gaben bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn im Xyloldampf eine Erhöhung von 147 *mm* Paraffinöl (Constante 978).

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{14}O : NOH$
	I	II	
N.....	9·36%	—	9·65%
m.....	—	145	145

Die Bestimmungen lassen keinen Zweifel, dass der erhaltene Körper das Oxim des Isobutyrolacetons vorstellt.

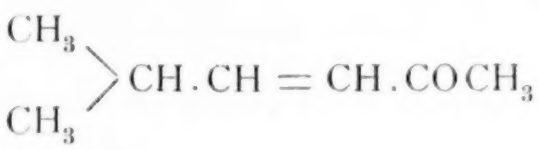
Zur Wasserabspaltung im Sinne einer Nitrilbildung ist es nicht geneigt, sehr hingegen zu der im Sinne der Bildung des Isobutylidenacetonoxims.

Das Phenylhydrazon des Isobutyrolacetons konnte bisher nur als rothbraunes Öl erhalten werden.

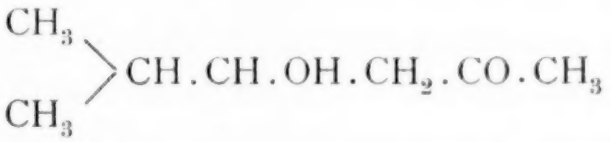
Das Isobutyrolaceton liefert sehr leicht unter Wasserabspaltung Isobutylidenaceton. Diese Wasserabspaltung muss nicht erst wie bei seinem niedrigen Homologon dem Hydracetylaceton Claisen's durch Essigsäureanhydrid hervorgerufen werden, sondern vollzieht sich leicht beim Erhitzen unter

gewöhnlichem Drucke. Nach halbstündigem Kochen unter Rückfluss ist das Aldol vollständig zersetzt und es geht bei der darauffolgenden Destillation reines Isobutylidenaceton über. Der Zerfall in die Componenten (Isobutyraldehyd und Aceton) findet hier nur in ganz nebensächlichem Maasse statt. Durch diese Reaction lässt sich das Isobutyrolaceton scharf vom Isobutyraldol, dem es sonst in Aussehen, Geruch, Siedepunkt ausserordentlich ähnlich ist, unterscheiden. Dieses Aldol zerfällt nämlich bei gleicher Behandlung glatt in Isobutyraldehyd.

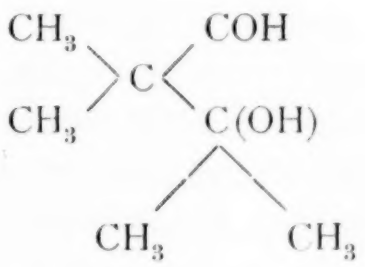
Für das ungesättigte Condensationsproduct war die Formel



a priori die wahrscheinlichste und wurde von uns stricte bewiesen. Durch die oben mitgetheilten Beobachtungen ist dann auch die Formel für das additionelle Condensationsproduct



sichergestellt. Für das Product der Addition von Isobutyraldehyd an Aceton erscheint nämlich von vornherein auch die Constitution



sehr möglich, denn das α-Wasserstoffatom des Isobutyraldehydes hat sich bei allen Condensationsreactionen noch als sehr beweglich und bei den Verkettungsprocessen mit eingreifend erwiesen.

Ein Condensationsproduct von der oben versinnbildlichten Natur aber müsste ganz andere Reactionen geben, Aldehyd-

charakter aufweisen und könnte durch Wasserabspaltung natürlich nicht Isobutylidenaceton liefern. Durch seine Reactionen erweist sich der von uns erhaltene Körper als Isobutyrolaceton und somit als wirkliches Zwischenglied in der Condensation des Isobutyraldehydes und Acetons zum Isobutylidenaceton.

Einen der obigen Constitution entsprechenden Körper haben wir bei unseren zahlreichen Condensationsoperationen nicht aufzufinden vermocht.

Einwirkung von Cyankalium auf aliphatische Aldehyde

(II. vorläufige Mittheilung)

von

Dr. **Leopold Kohn.**

(Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.)

(**Vorgelegt in der Sitzung am 19. October 1899.**)

Im Anschlusse an meine im Vorjahre[1] kurz mitgetheilten Versuche über die Einwirkung des Cyankaliums auf Isobutyraldehyd habe ich das Studium der Reaction zwischen Formaldehyd und Cyankalium angekündet. Es sei mir gestattet, über die vorläufigen Ergebnisse dieser Untersuchung, die allerdings zu ihrem definitiven Abschlusse noch nicht gelangt ist, kurz zu berichten, um mir das Weiterarbeiten auf diesem Gebiete zu sichern.

Cyankalium wirkt auf Formaldehyd, entgegen der Angabe Löw's, der eine Reaction nicht erzielte, sehr heftig ein. Trägt man in eine käufliche Formaldehydlösung festes Cyankalium ein, so findet eine von überaus lebhafter Erwärmung begleitete Reaction statt, die, wenn man mit der Zugabe des Cyankaliums ohne Kühlung fortfährt, bis zum Sieden des Wassers und zur Verkohlung des Reactionsproductes fortschreitet, wobei deutlicher Caramelgeruch auftritt.

Durch äussere Kühlung kann man die Reaction so eindämmen, dass die Flüssigkeit sich nicht über 30° erwärmt. Dann verschwindet nach Eintragen einer bestimmten Menge CNK (13 *g* auf 40 *g* Formalinlösung) der Geruch nach den

[1] Monatshefte für Chemie, XIX, 519 ff.

Aldehyd vollständig. Die Flüssigkeit ist farblos geblieben und hat dickliche Consistenz angenommen. Die Untersuchung des Reactionsgemisches zeigte, dass die Flüssigkeit jetzt eine wässerige Lösung von glykolsaurem Kalium und Hexamethylentetramin vorstellt.

Eine sorgfältige qualitative und quantitative Prüfung hat ergeben, dass der Process zwischen Formaldehyd und Cyankalium sich nach folgender Gleichung abspielt:

$$10\,CH_2O + 4\,CNK + 2\,H_2O = (CH_2)_6N_4 + 4\,CH_2OH.COOK.$$

Um den Mechanismus dieser merkwürdigen Reaction, die ausnehmend glatt verläuft, aufzuklären, habe ich sehr verschiedene Versuche angestellt. Sie haben mir das folgende Schema als das wahrscheinlichste Bild des Verlaufes erscheinen lassen:

$$4\,CH_2O + 4\,CNK = 4\begin{matrix}CH_2OK\\ \diagdown CN\end{matrix} \qquad \ldots\ \text{I.}$$

$$4\begin{matrix}CH_2OK\\ \diagdown CN\end{matrix} + 8\,HOH = 4\,NH_3 + 4\left[\begin{matrix}\diagup OK\\ CH_2\\ \diagdown COOH\end{matrix} = \begin{matrix}\diagup OH\\ CH_2\\ \diagdown COOK\end{matrix}\right] \qquad \ldots\ \text{II.}$$

$$4\,NH_3 + 6\,CH_2O = (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O \qquad \ldots\ \text{III.}$$

Nach dieser Auffassung findet also zunächst eine directe Addition des Cyankaliums an den Formaldehyd statt.

Den gleichen Gedanken vertritt G. Romijn, der kürzlich[1] über die Einwirkung des Cyankaliums auf Formaldehyd Mittheilung machte. Romijn glaubt, dass je ein Molekül Formaldehyd ein Molekül Cyankalium addire und dass die Reaction:

$$CH_2O + KCN = \begin{matrix}\diagup OK\\ CH_2\\ \diagdown CN\end{matrix}$$

so glatt verlaufe, dass man sie für Gehaltsbestimmungen der Formalinlösungen verwerthen könne.

---

[1] Pharmaceutisch Weekblad 33e Jaargang, No 16. Ich verdanke die Kenntniss dieser mir sonst sicher fremd gebliebenen Arbeit der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Lobry de Bruyn in Amsterdam.

Meine Versuche widersprechen theilweise dieser Ansicht.

So sehr ich die Bedingungen der Reaction zwischen Formaldehyd und Cyankalium variirt habe, ist es mir nie gelungen, durch dieselbe den einfachen Vorgang $CH_2O + KCN = \begin{matrix} \diagup OK \\ CH_2 \\ \diagdown CN \end{matrix}$ zu verwirklichen und das so entstehende Salz zu fassen.

Vielmehr scheint dieses im Augenblicke seiner Bildung schon die oben durch Gleichung II versinnbildlichte Umwandlung zu erleiden, worauf dann ebenfalls augenblicklich der durch Gleichung III veranschaulichte Vorgang eintritt. Dementsprechend sind auch die Mengenverhältnisse zwischen reagirendem Formaldehyd und Cyankalium nicht die durch $1\,CH_2O : 1\,CNK$, sondern die durch $10\,CH_2O : 4\,CNK$ ausdrückbaren.

Ich habe mich sehr bemüht, die Phase $CH_2O + KCN = \begin{matrix} \diagup OK \\ CH_2 \\ \diagdown CN \end{matrix}$ zeitlich abzutrennen, es ist mir aber bis jetzt nicht gelungen. Trotzdem glaube ich, dass sie — als intermediäres Glied — den Thatsachen entspricht, und dass eine andere Erklärung des Reactionsverlaufes nicht zutrifft. (So ist z. B. primäre Bildung von $\begin{matrix} \diagup OH \\ CH_2 \\ \diagdown CN \end{matrix}$ aus hydrolysirtem Cyankalium wegen des Verhaltens des Glykolsäurenitrils gegen Alkali ausgeschlossen.)

Wenn auch nicht in dem Sinne Romijn's, so könnte doch die besprochene Reaction — da sie nach dem Verhältnisse $10\,CH_2O : 4\,CNK$ überaus glatt verläuft — zur Gehaltsbestimmung von Formalinlösungen verwerthet werden, worüber Versuche erst angestellt werden sollen.

Eine zweite Verwerthung könnte die Reaction zur Darstellung der Glykolsäure finden, für deren Gewinnung sie sicherlich einen raschen Weg vorstellt. Nach der augenblicklich erfolgten Bildung von glykolsaurem Kalium braucht man nämlich die Reactionsflüssigkeit nur mit Bleiessig zu versetzen,

das gefällte Bleisalz abzufiltriren und mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen, um sofort reine Glykolsäure zu erhalten. Allerdings ist zu bemerken, dass die Ausbeute an Säure, vom Formaldehyd aus gerechnet, eine nicht günstige ist, da sich ja nur 4 von 10 angewandten Molekülen Aldehyd an der Bildung von Glykolsäure betheiligen.

Die allerdings nicht nachgewiesene intermediäre Bildung einer additionellen Verbindung von Formaldehyd und blausaurem Salz, die zur Erklärung der besprochenen Reaction herangezogen wurde, scheint auch in anderen Fällen den Schlüssel für eigenartige Umsetzungen des Formaldehyds zu bieten. So finden die interessanten Versuchsergebnisse von Eschweiler[1] und Curtius und Jay[2] ihre Erklärung in der Annahme einer Addition von Cyanammonium an Formaldehyd.

Die hochinteressante Bildung von Methylenamidoacetonitril zum Beispiel (Curtius und Jay) erscheint nach folgendem Schema leicht verständlich:

$$CH_2O + NH_4CN = CH_2\begin{<}{}{}{

so hoffte ich ein stabileres und sohin als solches abscheidbares Product erhalten zu können, wenn ich versuchte, ein schwerlösliches Salz des Glykolcyanhydrins $CH_2\begin{matrix}OMe\\CN\end{matrix}$ zu gewinnen. Ich vermuthete ein solches in dem Calciumsalz.

Lässt man in Formaldehydlösung eine Lösung von Cyancalcium — dargestellt durch Vermischen äquivalenter Mengen von Cyankalium und Chlorcalcium — eintropfen, so findet wieder eine energische Reaction statt, und es scheidet sich in der That unter lebhafter Erwärmung ein weisser Niederschlag aus. Derselbe stellt aber nicht das vermuthete Salz $CH_2\begin{matrix}Oca\\CN\end{matrix}$ vor; der ausfallende Körper ist vielmehr eine N-freie Verbindung, und zwar von überaus labilem Charakter, die Eigenschaften und Zusammensetzung unter den Händen ändert. Zuerst in viel reinem Wasser löslich, verliert sie alsbald diese Löslichkeit, während der Kalkgehalt stetig steigt. Durch eine mir noch nicht erklärliche Umsetzung wandelt sich das isolirte Salz in kürzerer oder längerer Zeit vollständig in kohlensauren Kalk um.

Neben der Bildung dieses Salzes, das in seiner Constitution aufzuklären mir bis jetzt noch nicht gelungen ist und dessen Eigenschaften seine Untersuchung sehr erschweren, findet aber doch auch in diesem Falle — höchstwahrscheinlich — Bildung des additionellen Salzes $CH_2\begin{matrix}Oca\\CN\end{matrix}$ statt. Nur befindet sich der Körper wider Erwarten in der Lösung. Das von dem weissen Niederschlag abgesaugte Filtrat lässt nämlich nach einigem Stehen unter Ammoniakentwicklung eine beträchtliche Abscheidung von glykolsaurem Kalk in vorzüglicher Reinheit fallen.

Es ist möglich, dass sich auf diese Reaction eine vortheilhafte Darstellungsweise der Glykolsäure gründen lässt, zumal in diesem Falle Bildung von Hexamethylentetramin nicht statt hat.

L. Claisen[1] hat kürzlich unter Hinweis auf meine in diesen Heften gebrachte erste Mittheilung von Versuchen über die condensirende Wirkung des Cyankaliums auf Aldehyde und Ketone Nachricht gegeben. Ein näheres Eingehen in die interessante Arbeit Claisen's, die genau das gleiche Gebiet, dem mein Studium gilt, beleuchtet, würde den Rahmen dieser vorläufigen Mittheilung überschreiten und muss für die ausführliche Besprechung meiner noch im Gange befindlichen Versuche zurückbehalten bleiben.

Ich hoffe dann, auch über meine Versuche über Einwirkung von Cyankalium auf Ketone und Ketonsäuren — ein Theil meiner Arbeiten ist übrigens durch die gleichfalls jüngst erschienene Mittheilung von L. Wolff[2] über die condensirende Wirkung des Cyankaliums auf Brenztraubensäure gegenstandslos geworden — berichten, sowie den übrigen bis jetzt noch offen gelassenen Fragen näher treten zu können.

---

[1] Annalen, 306, S. 322 ff. auch Niegemann: Dissertation, Rostock 1894.

[2] Ebenda, B. 305, S. 154 ff.

Über ein allgemein verwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke

(II. Mittheilung)

von

Otto Bleier und **Leopold Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. October 1899.)

Unter diesem Titel haben wir vor einigen Monaten in diesen Heften[1] ein Verfahren beschrieben, welches gestattet, das Molekelgewicht aller überhaupt nur vergasbarer Körper bei beliebig vermindertem Drucke auf rasche, bequeme und genaue Weise zu ermitteln.

Wir haben damals eine ziemliche Anzahl von Belegbestimmungen angeführt, die beweisen sollten, dass nach unserer Methode die Dampfdichte von Substanzen noch 80° bis 90° unter ihrem normalen Siedepunkte mit genügender Genauigkeit ermittelt werden kann; gleichzeitig sprachen wir die Hoffnung aus, dass es uns gelingen werde, in der Herabdrückung des Verdampfungspunktes oder — um den treffenden Ausdruck V. Meyer's[2] zu gebrauchen — in der »Temperaturersparniss« noch viel weiter zu gehen, wenn uns der Ersatz der Wasserluftpumpe durch eine Quecksilberpumpe eine Herabsetzung des Anfangsdruckes, unter dem die Bestimmung begonnen wird, von 12 *mm*, wie bis dahin, auf 2—3 *mm* ermöglicht haben wird.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XX, 505 ff.

[2] C. Langer und V. Meyer, Pyrochemische Untersuchungen.

Unsere in dieser Richtung angestellten Versuche haben unseren Erwartungen vollkommen entsprochen; sie haben uns aber auch dazu geführt, einige kleine Änderungen in der Form unseres Apparates vorzunehmen, Abweichungen, welche nur die äussere Gestaltung betreffen, das Princip und die Ausführungsweise unseres Verfahrens aber unberührt lassen.

Wir erlauben uns in den nachfolgenden Blättern die bezüglichen näheren Mittheilungen zu machen.

Da ja unsere Bestimmung eine Druckvermehrung im Apparate in sich schliesst, so handelt es sich für den gedachten Zweck nicht bloss darum, bei einem möglichst geringen Anfangsdrucke zu beginnen, sondern auch, denselben durch das Verdampfen der Substanz nicht zu hoch steigen zu lassen. Die Druckvermehrung, die in dem Apparate statthat, hängt bekanntlich — abgesehen von der Temperatur — von dem Verhältnisse des Gewichtes der eingebrachten Substanz zu dem Volumen des Verdampfungsraumes ab, kann also dadurch verringert werden, dass man in grössere Birnen (400—500 cm^3) geringere Substanzmengen einführt.

Ohne unter die Grenze der genauen Wägbarkeit (0·008 bis 0·004 g) zu gehen, kann man so Bestimmungen ausführen, bei denen die Druckvermehrung circa 2—3 *mm*, der Enddruck also nur etwa 5 *mm* Quecksilber beträgt.

Nun ist aber die Beobachtung der Druckverschiebung das wesentliche Moment unserer Methode, und es ist einleuchtend, dass bei Differenzen im Ausmasse von 2—3 *mm* die Genauigkeit der Bestimmung oder zumindest die Bequemlichkeit des Ablesens mit freiem Auge verloren geht.

Diese Schwierigkeit lässt sich nun einfach dadurch umgehen, dass man als Manometerfüllung statt des schweren Quecksilbers eine specifisch leichtere Flüssigkeit anwendet, bei der also geringe Druckdifferenzen verhältnissmässig bedeutende Ausschläge hervorbringen. Wir haben somit das Quecksilber durch Paraffinöl ersetzt, eine Flüssigkeit, die in ihrer beträchtlichen Unveränderlichkeit, ihrem hohen Siedepunkte (400—500°), ihrer demnach bei gewöhnlicher Temperatur zu vernachlässigenden Tension und endlich in ihrem geringen specifischen Gewichte (0·7—0·8) alle Vortheile ver-

einigt. Wir wollen gleich bemerken, dass sich das Paraffinöl als Manometerfüllung in jeder Hinsicht vollkommen bewährt hat.

Da Paraffinöl etwa 17mal so leicht als Quecksilber ist, so kommt eine Druckerhöhung um 2 *mm* Quecksilber einer Verschiebung des Paraffinöles um circa 35 *mm* gleich, eine Differenz, die mit genügender Genauigkeit mit freiem Auge abgelesen werden kann.

Die wie ersichtlich so vortheilhafte Verwendung des Paraffinöles nöthigte uns aber, das früher gebrauchte Manometer durch ein anderes zu ersetzen. Denn ein »absolutes Paraffinöl-Manometer« ist seiner ungeheuren Länge wegen selbstverständlich ausgeschlossen. Es bleibt die Wahl zwischen einem »verkürzten« und einem »reinen Differential-Manometer«. Da nun ein verkürztes Manometer nur Druckmessung bei sehr niedrigen Drucken erlaubte und bei höheren Drucken, die es nicht mehr anzeigt, unverwendbar wäre, was wir vermeiden wollten, so haben wir die Form des reinen Differentialmanometers gewählt, und ein solches zwischen den Verdampfungsraum und ein »Vacuumreservoir« derart eingeschaltet, dass zu Beginn des Versuches in den beiden Räumen Druckgleichheit hergestellt, nach der Verdampfung aber die durch dieselbe erzeugte Druckdifferenz zwischen den beiden Räumen am Manometer abgelesen werden kann. Unser Manometer gestattet, zwei Systeme verschiedenen Druckes nach Belieben entweder direct — das heisst ohne Wirkung auf die Manometerflüssigkeit — oder aber indirect — das heisst unter Vermittelung und mit differenzirender Wirkung auf das Flüssigkeitsniveau — zu verbinden.

Diesen Zweck erfüllt die folgende Form (Fig. 1).

Die beiden Schenkel einer zweimal U-förmig gebogenen Glasröhre von 5 *mm* lichter Weite communiciren nicht nur unten, sondern auch oben mit einander, so lange diese letztere Communication nicht durch den Hahn *b* unterbrochen wird. Der untere Theil des Manometers ist bis zur Mitte, dort wo sich beiderseits der 0-Punkt der aufgeätzten Millimetertheilung befindet, mit der Manometerflüssigkeit (Paraffinöl) gefüllt. Die Theilung reicht auf der rechten Seite 20 *cm* weit nach abwärts, auf der linken 20 *cm* weit nach aufwärts. Das Manometer kann demnach zur Messung eines von rechts her wirkenden Über-

druckes bis zum Ausmasse von 400 *mm* Paraffinöl (= circa 24 *mm* Hg) verwandt werden.

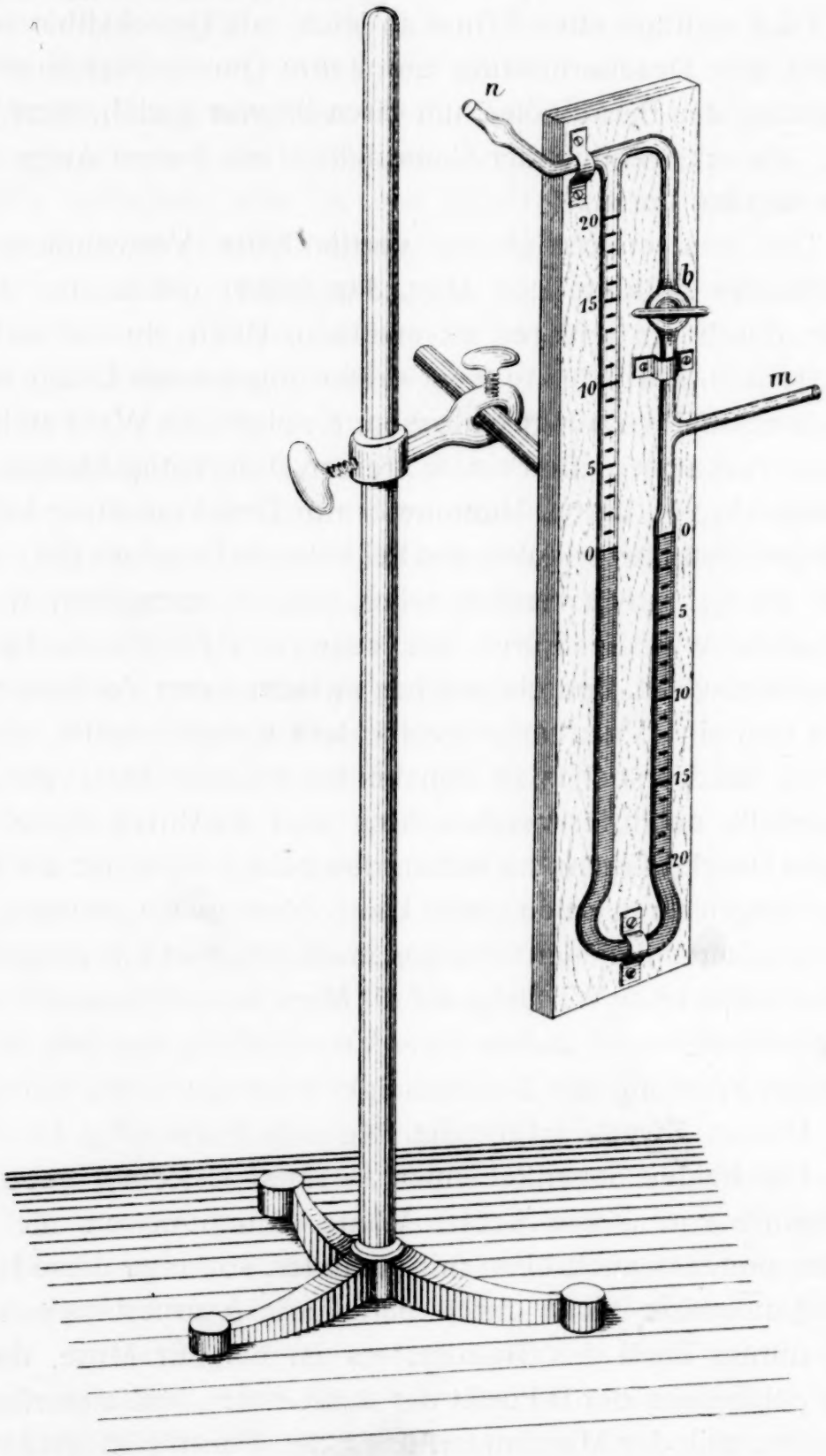


Fig. 1.

Der rechte Schenkel des Manometers ist dicht oberhalb des Nullpunktes der Theilung bis nahe zum Glashahn *b* verengt.

Auch der horizontale Rohransatz *m* ist eine Capillare; nicht so der zweite — der Bequemlichkeit halber nach rückwärts gebogene — Ansatz *n*.

Wenn nun das Manometer mit Hilfe der beiden Rohransätze *m* und *n* bei geschlossenem Hahne *b* zwischen zwei abgeschlossene Drucksysteme eingeschaltet ist, so wird sich die geringste Druckdifferenz — die von rechts positiv sein muss — zu beiden Seiten der Flüssigkeitssäule durch eine Verschiebung derselben kundgeben, und der an der Scala abzulesende Niveau-Unterschied (= der Summe der Ablesungen an beiden Schenkeln) gibt das Maass für diese Druckungleichheit.

Bei geöffnetem Hahne *b* hingegen tritt keine Verschiebung der Flüssigkeit ein, da der Druckausgleich nun durch die zweite Communication oberhalb der beiden Flüssigkeitsniveaux stattfindet; dementsprechend wird das durch Schliessen des Hahnes *b* in Function getretene Manometer durch Öffnen desselben wieder ausgeschaltet.[1]

Um ein Austreten der Manometerflüssigkeit aus den Schenkeln zu vermeiden, darf man das Manometer weder einem zu hohen Überdrucke, noch aber einem Minderdrucke auf der rechten Seite aussetzen. Auch mache man es sich zur Regel, den Hahn *b* stets geöffnet zu lassen und nur direct für die Druckdifferenzbestimmung zu schliessen.

Die Verbindung des Differentialmanometers mit der Verdampfungsbirne und einem Vacuumreservoir für den Zweck der Dampfdichtebestimmung ist in Fig. 2 dargestellt.

Die in dem Heizmantel befindliche Birne *A* ist aus den einleitend dargelegten Gründen in grösseren Dimensionen gehalten, und zwar hat bei sonst gleichen Maassen der erweiterte untere Theil der Birne diesmal einen Durchmesser von 43 *mm*, so dass der Heizraum 393 cm^3 fasst.[2]

---

[1] Damit der Druckausgleich durch den geöffneten Hahn *b* in jedem Falle genügend rasch erfolge, darf dessen Bohrung nicht capillar sein; und auch die verengten Stellen des Manometers sollen nicht weniger als 2 *mm* weit sein.

[2] Die Anwendung dieser grösseren Birne ist auch in anderer Hinsicht von Vortheil. Das Princip nämlich, auf dem das Verfahren beruht — Druckmessung bei constantem Volumen — und das zwar einerseits durch die Einrichtung des Manometers, in dem zu Beginn der Bestimmung, bei welchem

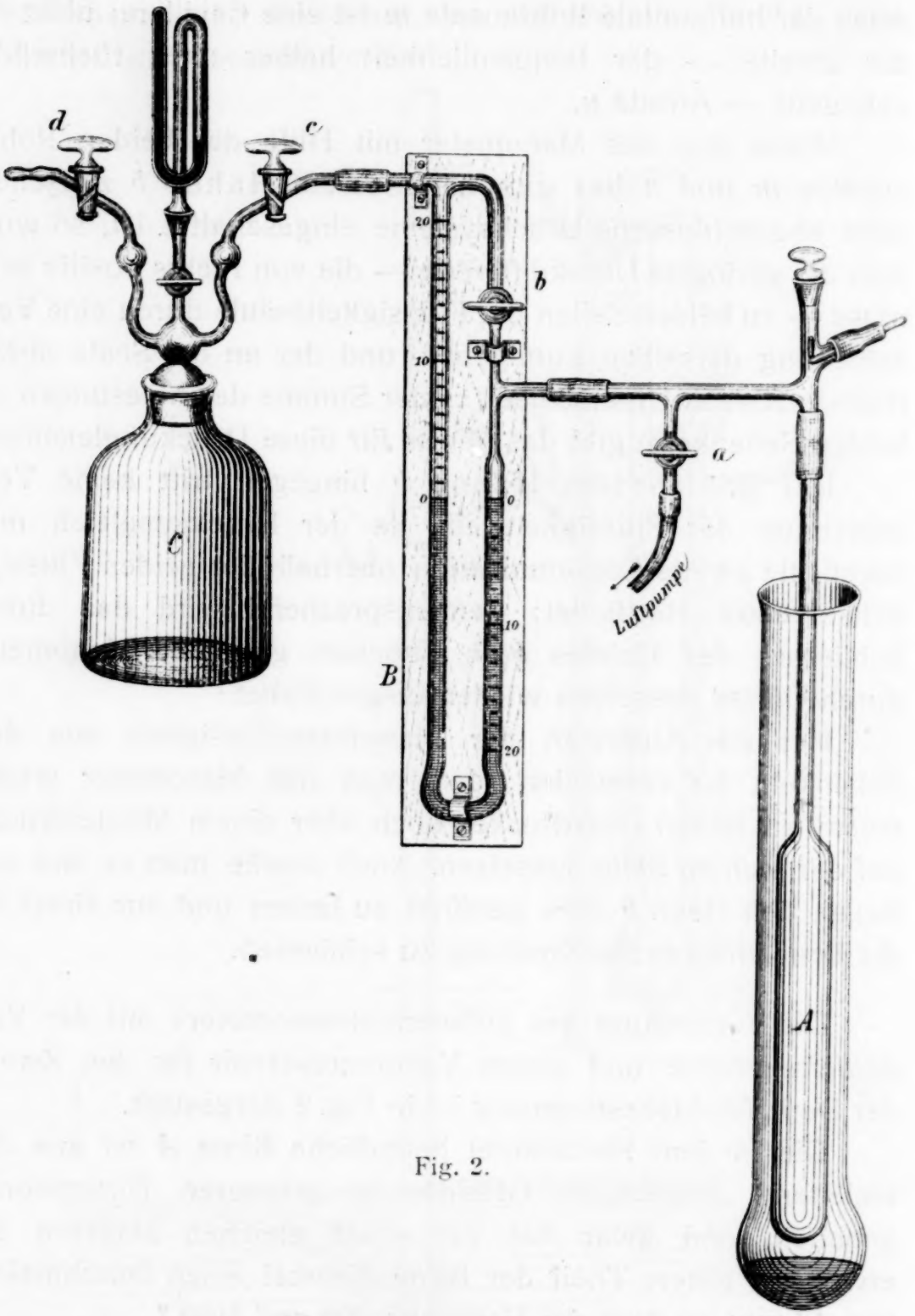


Fig. 2.

absoluten Drucke auch immer das Flüssigkeitsniveau auf 0 steht, also stets denselben Raum abgrenzt, gewahrt wird, erleidet anderseits eine geringe Beeinträchtigung seiner vollen Strenge dadurch, dass im Laufe des Versuches durch das Zurückweichen dieses Flüssigkeitsniveaus sich das Volum des Verdampfungsraumes etwas vergrössert. Der Einfluss dieser jeweiligen Vergrösserungen (1—5 cm^3) kann nun im Verhältnisse zu dem grossen Volumen von etwa 400 cm^3 eben als völlig irrelevant betrachtet werden.

An den Stiel der Birne schliesst sich vacuumdicht das Kopfstück, das mit der Biltz'schen Fallvorrichtung und einem eingeriebenen Glasstopfen versehen ist. Das capillare horizontale Ableitungsrohr trägt in einer Entfernung von 14 *cm* eine verticale Abzweigung, in die der Hahn *a* eingelassen ist. Durch dieses Hahnrohr kann der Apparat evacuirt oder mit irgend einem Gase gefüllt werden. An das horizontale Rohr schliesst mittelst dichter Kautschukverbindung der Ansatz *m* des Differentialmanometers *B*, während der Ansatz *n* desselben mit dem Vacuumreservoir *C* verbunden ist. Dieses stellt eine circa 1200 cm^3 fassende dickwandige Flasche[1] vor, in deren Hals ein Obertheil dicht eingerieben ist, der, dreifach gegabelt, ein kleines Manometer und zwei Hahnrohransätze trägt.

Die Hähne sind schief gebohrt. Ferner besitzt der dem Differentialmanometer zugewandte Hahn *c* einen feinen verticalen Schlitz im Schlüssel, der gestattet, bei gewisser Stellung des Hahnes (der in der Zeichnung angedeuteten) langsam Luft in den Apparat einzulassen, ohne dass das Vacuum des Reservoirs verloren geht.

Alle Glasdichtungen und durch Vacuumschlauchstücke hergestellte Verbindungen des Apparates können zu so vorzüglichem Schlusse gebracht werden, dass der ganze auf 2 *mm* ausgepumpte Apparat im Laufe von 48 Stunden keine am Manometer sichtbare Druckzunahme erfährt.

Ausführung der Bestimmung.

Diese gestaltet sich ganz ähnlich der seinerzeit beschriebenen Bestimmung, nur noch etwas einfacher:

Die Substanz wird in den Warteraum gebracht, die Birne wie gewöhnlich angeheizt und nun der Apparat bei ausgeschaltetem Manometer vom Hahn *a* aus bis zum gewünschten Minderdrucke (2—3 *mm*) ausgepumpt. Ist in dem Vacuumreservoir noch gutes Vacuum vorhanden, wie dies gewöhnlich der Fall ist, da das von der letzten Bestimmung zurückbleibende Vacuum ja nie verloren zu gehen

---

[1] Nach den Angaben des Herrn R. Leiser vom Glasbläser Woytaček, Wien, IX, in vorzüglicher Qualität hergestellt.

braucht, so wird die Flasche durch den Hahn *c* erst dann mit dem Apparate verbunden, bis auch in ihm die gleiche Druckverminderung erreicht ist.[1]

Das nach Belieben weiter evacuirte System wird nun durch Sperrung von *a* (respective auch von *d*) vom Aussenraum abgeschlossen. Jetzt wird durch Drehung des Hahnes *b* das Manometer, dessen Flüssigkeit bis jetzt natürlich im Gleichgewichte gestanden ist, eingeschaltet. Durch minutenlange Beobachtung des Niveaus, das diesfalls unbewegt bleiben muss, kann wieder genauest Temperaturconstanz und vollkommene Dichtigkeit constatirt werden. Ist dem so, so wird die Substanz in den Heizraum fallen gelassen. Das Verdampfen derselben bewirkt sofort eine Verschiebung des Flüssigkeitsstandes im Manometer, die beobachtet wird.[2] Sobald Constanz[3] eingetreten ist (1—4 Minuten), liest man ab und hat die zur Berechnung nothwendige Grösse *p*. Hiemit ist die Bestimmung beendet. Das Manometer wird ausgeschaltet und während des Erkaltens Luft langsam durch die Rille von *c* in den Apparat eingelassen.

Die Berechnung des Molekelgewichtes erfolgt nach der seinerzeit (I. Mittheilung, S. 510) abgeleiteten Formel:

$$M = \frac{q}{p} . c.$$

---

[1] Will man durch den Hahn *a* den Apparat vor dem Auspumpen mit einem fremden Gase (H, Co_2, N) füllen, so müsste die folgende Evacuirung vom Hahne *d* aus durch das Reservoir hindurch stattfinden, wobei das Vacuum des letzteren theilweise verloren ginge. Besser ersetzt man in solchen Fällen den Hahn *a* durch einen Dreiweghahn, dessen eine Bohrung die Zufuhr des indifferenten Gases, dessen andere die Verbindung mit der Pumpe vermittelt.

[2] Alle Beobachtungen lassen sich beim Paraffinöl natürlich viel schärfer machen und alle Diagnosen sind viel empfindlicher als bei dem 17mal so schweren Quecksilber.

[3] Bei nicht dissociirenden Substanzen bleibt das Paraffinöl nach stetigem rapiden Steigen ganz plötzlich unverrückt stehen. Bei dissociirenden Substanzen verlangsamt sich hingegen das schnelle Steigen continuirlich bis zum Stillstand. Oft lässt sich Ende der Verdampfung der Substanz (rapides Steigen der Manometerflüssigkeit) und Beginn und Dauer der Dissociation (langsames Weiterbewegen des Öles) ganz deutlich durch Beobachtung am Manometer von einander unterscheiden.

In Betreff der Constanten gilt das in der ersten Mittheilung Gesagte. Ihre Werthe sind hier natürlich in Millimetern Paraffinöl ausgedrückt.

Die Bestimmung derselben erfolgte genau nach der seinerzeit gegebenen Vorschrift »für die Ermittelung der Constanten eines ganz neuen Apparates« (Fall *C*, I. Mittheilung, S. 524), und es hat sich diese Vorschrift vollkommen bewährt:

Es wurde durch die Verdampfung einer reinen Substanz (Constantenbestimmungsmethode 2*a*) und auch durch die »Luftmethode 2*b*« (Einlassen einer abgemessenen Menge Luft bei *a* in den evacuirten angeheizten Apparat) die Constante für eine Temperatur experimentell bestimmt. Sie ergab sich zufällig genau 11mal so gross als die (auf Quecksilberdruck bezogene) Constante unseres alten Apparates für die gleiche Temperatur. Sonach mussten alle Constanten des neuen Apparates 11mal so gross wie die entsprechenden Constanten des früheren Apparates sein. Wir haben es nicht unterlassen, diese Folgerung experimentell zu prüfen und für jede einzelne Temperatur die Constante durch mehrfache Versuche wieder experimentell bestimmt. Die mit Hilfe unserer seinerzeitigen Constanten gerechneten Werthe stimmten scharf mit den experimentell gefundenen überein:

	Constante	
Heizdampf	Gerechnet	Gefunden
Wasser	$11 \times 79{\cdot}6 = 875{\cdot}6$	869
Toluol	$11 \times 81{\cdot}8 = 900$	910
Xylol	$11 \times 88 = 968$	978
Anilin	$11 \times 97 = 1067$	1058
Amylbenzoat	$11 \times 112 = 1232$	1232
Diphenylamin	$11 \times 121 = 1330$	1316

Es hat sich somit erwiesen, dass die von uns seinerzeit angeführten Constanten (I. Mittheilung, S. 522) allgemeine Bedeutung und bleibende Giltigkeit beanspruchen können.

In den folgenden Tabellen, betreffs deren Anlage das in der ersten Mittheilung Gesagte gilt, haben wir die Bestim-

mungen zusammengestellt, die wir mit dem hier beschriebenen Apparate im Wasser-, Toluol-, Xylol- und Anilindampf ausgeführt haben. Wir führen nur die Bestimmungen an, die uns zur Prüfung der Genauigkeit unseres Verfahrens und zur Bestätigung der gerechneten Constante dienten, sowie jene, die die Anwendbarkeit des Verfahrens bei besonders niedrigen Drucken beweisen sollen:

Unsere Versuche zeigen, dass es keinerlei Complication der Versuchsanordnung oder besonderer Mühe bedarf, um die Dampfdichte von Körpern 150—210° unter ihrem Siedepunkte bei gewöhnlichem Drucke mit mehr wie genügender Genauigkeit zu ermitteln.

Wir glauben wohl in der »Temperaturersparniss« weiter als unsere Vorgänger gekommen zu sein und mit Ausarbeitung dieser Methode, welche so tief unter dem normalen Siedepunkte noch rasch und bequem Dampfdichten zu bestimmen erlaubt, eine Handhabe zur Lösung gewisser theoretischer Fragen gegeben zu haben: Im Gange befindliche Untersuchungen lassen uns die Hoffnung auf Erfolge in dieser Richtung nicht unbegründet erscheinen.

Bei der Ausführung der im Folgenden niedergelegten Belegbestimmungen hat uns die von Herrn R. Leiser construirte Quecksilberluftpumpe sehr gute Dienste geleistet, und wir sagen Herrn Leiser hiemit für die freundliche Überlassung seines Originalexemplars unseren besten Dank.

Wir wollen nicht schliessen, ohne ein Versehen gutzumachen, das uns in der ersten Mittheilung unterlaufen ist: Bei Gelegenheit der Anführung der über unseren Gegenstand bereits vorliegenden Versuche und Verfahren haben wir auf die allbekannte Arbeit von Pfaundler hinzuweisen vergessen. Es ist selbstverständlich, dass man in Pfaundler, dessen Versuche zeitlich der Arbeit von V. u. C. Meyer vorangehen, den Vater aller dieser Methoden anzuerkennen hat.

Wasser: Constante { gerechnet 875 / empir. best. 869

Laufende Nummer	Name der Substanz	Formel	Siedepunkt ° C.	Siedepunktsdifferenz gegen den Heizdampf	Anfangsdruck *mm* Hg	Substanzmenge *g*	Druckerhöhung *mm* Paraffinöl	Molekelgewicht: mit der gerechneten Constante	Molekelgewicht: mit der empirischen Constante	Molekelgewicht: Theorie	Constante aus den Zahlen des Versuches *mm* Paraffinöl	Bemerkungen
1	Xylol	C_8H_{10}	140	+ 40°	32	0·0268	220	106·6	106	106	870*	
2	Isobutylidenaceton	$C_7H_{12}O$	156	+ 56°	18	0·0225	175	112·2	111·7	112		Franke u. Kohn, Monatsh. für Ch. XIX, 373
4	Cymol	$C_{10}H_{14}$	175	+ 75°	11	0·0134	88	133·5	133	134	880*	
5	Anilin	$C_6H_5NH_2$	183	+ 83°	9	0·0102	96	93	92·4	93		
7	Malonester	$CH_2(CO_2C_2H_5)_2$	196	+ 96°	8	0·0088	47	163·4	162·7	160		Selbst dargestellt und gereinigt
8	Benzylalkohol	$C_6H_5CH_2OH$	206	+106°	7	0·0059	47	109·7	109	108		

Laufende Nummer	Name der Substanz	Formel	Siedepunkt ° C.	Siedepunktsdifferenz gegen den Heizdampf	Anfangsdruck *mm* Hg	Substanzmenge *g*	Druckerhöhung *mm* Paraffinöl	Molekelgewicht			Constante aus den Zahlen des Versuches *mm* Paraffinöl	Bemerkungen
								mit der gerechneten Constante	mit der empirischen Constante	Theorie		
10	Naphthalin	$C_{10}H_8$	218	+118°	6	0·0065	44	129	128·4	128	867*	
11	Oktoglykol	$C_8H_{18}O_2$	223	+123°	4·5	0·0073	44	145	144·3	146		Franke u. Kohn, Monatsh. für Ch., XIX, 365.
12	Chinolin	C_9H_7N	236	+136°	3·5	0·0052	35	129·6	129	129		Synthet. Präparat
13	Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	254	+154°	2·5	0·0050	28	156	155·2	154	862*	
14	Amylbenzoat	$C_6H_5CO_2C_5H_{11}$	262	+162°	2·2	0·0055	25	192·2	191·1	192		
15	Zimmtsaures Äthyl	$C_7H_7CO_2C_2H_5$	271	+171°	2	0·0044	22	175	174	176		

Toluol: Constante { gerechnet 900 / empir. best. 910

Laufende Nummer	Name der Substanz	Formel	Siedepunkt ° C.	Siedepunktsdifferenz gegen den Heizdampf	Anfangsdruck *mm* Hg	Substanzmenge *g*	Druckerhöhung *mm* Paraffinöl	Molekelgewicht: mit der gerechneten Constante	Molekelgewicht: mit der empirischen Constante	Molekelgewicht: Theorie	Constante aus den Zahlen des Versuches *mm* Paraffinöl	Bemerkungen
16	Cymol	$C_{10}H_{14}$	175	+ 65°	22	0·0242	166	132	133	134	919*	Über Na destillirt
18	Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	206	+ 96°	9	0·0123	91	122	123	123	910*	Selbst dargestellt
19	Äthylbenzoat	$C_6H_5CO_2C_2H_5$	212	+102°	7	0·0102	61	150	151·5	150	901*	
20	Chinolin	C_9H_7N	236	+126°	5	0·0084	59	128·1	129·4	129	906*	Synthet. Präparat
21	Chlornitrobenzol	$C_6H_4ClNO_2$	243	+133°	4	0·0078	46	153·4	155	157·4		Selbst dargestellt
22	Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	254	+144°	3	0·0074	44	152	153	154	915*	
23	Amylbenzoat	$C_6H_5CO_2C_5H_{11}$	262	+152°	2·5	0·0093	43	194	196	192		
24	Zimmtsaures Äthyl	$C_7H_7CO_2C_2H_5$	272	+162°	2·5	0·0041	21	176·2	177·3	176		
25	Acenaphthen	$C_{12}H_{10}$	277	+167°	2·2	0·0048	28	154·5	156	154		
26	Methyldiphenylamin	$(C_6H_5)_2NCH_3$	283	+173°	2	0·0061	30	183	185	183		

Xylol: Constante { gerechnet 968 / empir. best. 978

Laufende Nummer	Name der Substanz	Formel	Siedepunkt ° C.	Siedepunktsdifferenz gegen den Heizdampf	Anfangsdruck *mm* Hg	Substanzmenge *g*	Druckerhöhung *mm* Paraffinöl	Molekelgewicht: mit der gerechneten Constante	Molekelgewicht: mit der empirischen Constante	Molekelgewicht: Theorie	Constante aus den Zahlen des Versuches *mm* Paraffinöl	Bemerkungen
27	Anilin	C_6H_7N	183	+ 43°	27	0·0238	253	91·1	92	93	988*	
29	Phenylsenföl	C_6H_5NCS	222	+ 82°	13	0·0161	117	133·5	134·6	135		Selbst dargestellt und gereinigt
30	Pyrazolinderivat	$C_{10}H_{12}N_2$	233	+ 93°	10	0·0216	130	160 8	162	160		G. B. Trener
32	Chinolin	C_9H_7N	236	+ 96°	9	0·0088	66	129	130	129	968*	Synthet. Präparat
33	Acetylderivat	$C_{11}H_{18}O_6$	239	+ 99°	9	0·0164	63	252	253	244		L. Wessely, Monatsh. f. Ch.
34	Acetyloxim	$C_7H_{12}NOCOCH_3$	126° u. 15 *mm* ca. = 240°	+100°	9	0·0339	199	165	167	169		Franke u. Kohn, Monatsh. f. Ch.

35	Oxim	$C_7H_{14}ONOH$	129° u. 16 *mm* ca. = 242°	+102°	9	0·0219	147	144·2	145·4	145		Franke u. Kohn, Monatsh. f. Ch.
37	Amylbenzoat	$C_6H_5CO_2C_5H_{11}$	262	+122°	3·7	0·0075	39	186	188	192	998*	
38	Zimmtsaures Äthyl	$C_7H_7CO_2C_2H_5$	271	+131°	3	0·0088	49	174·5	176	176		
39	Acenaphten	$C_{12}H_{10}$	277	+137°	3	0·0071	45	153	154·2	154		
40	Methyldiphenylamin	$(C_6H_5)_2NCH_3$	283	+143°	2·8	0·0073	39	182	183·8	183		
41	Phthalid	$C_8H_6O_2$	290	+150°	2·5	0·0059	42	136	137	134		
42	Cumarin	$C_9H_6O_2$	291	+151°	2·5	0·0067	44	147·6	149	146	959*	
43	Äthyldiphenylamin	$(C_6H_5)_2NC_2H_5$	296	+156°	2·2	0·0065	32	197	198·6	197		
44	α-Naphthylamin	$C_{10}H_7NH_2$	300	+160°	2·2	0·0057	39	142	143·4	143		
45	Benzophenon	$C_6H_5COC_6H_5$	306	+166°	2	0·0045	24	182	184	182		Selbst dargestellt
46	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH$	310	+170°	2	0·0054	31	169	170·4	169		
47	Hexachlorbenzol	$_6C_6Cl_6$	326	+186°	1·7	0·0057	19	291	293·4	284·4		Selbst dargestellt

Anilin: Constante { gerechnet 1067 / empir. best. 1060

Laufende Nummer	Name der Substanz	Formel	Siedepunkt ° C.	Siedepunktsdifferenz gegen den Heizdampf	Anfangsdruck *mm* Hg	Substanzmenge *g*	Druckerhöhung *mm* Paraffinöl	Molekelgewicht			Constante aus den Zahlen des Versuches *mm* Paraffinöl	Bemerkungen
								mit der gerechneten Constante	mit der empirischen Constante	Theorie		
48	Äthylbenzoat	$C_6H_5CO_2C_2H_5$	212	+ 30°	35	0·0275	194	151·3	150·1	150	1058*	
50	Oxypyrazol	$C_8H_{14}N_2O$	256	+ 73°	12	0·03135	207	154·2	153·2	154	1066*	Dr. Ad. Franke, Monatsh. f. Ch., XX
51	Amylbenzoat	$C_6H_5CO_2C_5H_{11}$	262	+ 80°	10	0·0162	90	192·1	190·8	192	1066*	
52	Oxyoktansäure	$C_8H_{16}O_3$	264	+ 84°	10	0·01385	93	158·9	157·9	160		Dr. Ad. Franke, Monatsh. f. Ch., XX
53	Acenaphthen	$C_{12}H_{10}$	277	+ 94°	8	0·0096	67	153	152	154	1076*	
55	Naphthylamin	$C_{10}H_7NH_2$	300	+117°	4	0·0078	59	141·1	140·2	143		

56	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH$	310	+127°	3	0·0072	45	170·7	169·6	169		
57	Hexachlorbenzol	C_6Cl_6	326	+143°	3	0·0071	26	291·4	289·5	284·4		Selbst dargestellt
58	Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	340	+157°	2·5	0·0062	36	183·5	182·3	178	1034*	
59	Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	344	+161°	2·2	0·0066	29	242·8	241 4	242		Mehrfach gereinigt u. destillirt
60	Carbazol	$C_{12}H_9N$	353	+170°	2	0·0045	28	171·5	170·2	167		
61	Quecksilber	Hg	360	+177°	2	0·0068	35	207	205·2	200		Bestens gereinigt und destillirt
62	Triphenylmethan	$(C_6H_5)_3CH$	über 360	+180°	1·8	0·0060	26	246·2	244·6	244		
63	Benzoësäureanhydrid	$C_6H_5CO > O$ C_6H_5CO	ca. 400	+210°	1·7	0·0062	30	220·5	219·2	226		Nach Deninger dargestellt

Über die synthetische Darstellung des Iretols und einiger verwandter Phentetrolderivate

von

Emil Kohner.

(Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

(**Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1899.**)

Der Ersatz von Amidogruppen durch Hydroxylgruppen bei der Einwirkung von Wasser bei der Siedetemperatur, unter Atmosphärendruck und bei neutraler Reaction hat sich bis jetzt nur im symmetrischen Triamidobenzol[1] und dessen Homologen[2] in glatter Weise bewerkstelligen lassen.

Auf diesem Wege konnte man das Phloroglucin und einige Homologe desselben in günstiger Ausbeute und grosser Reinheit gewinnen.

Von anderen Triamidoverbindungen ist bezüglich des Verhaltens gegen Wasser nur das 1, 2, 4, 6-Triamidophenol einer eingehenden Untersuchung gewürdigt worden;[3] dieselbe ergab, dass nur zwei Amidogruppen bei 100° und gewöhnlichem Druck in Hydroxylgruppen übergehen, die dritte Amidogruppe aber erst durch Erhitzen des auf diese Weise gewonnenen Trioxyanilins mit Salzsäure unter erhöhtem Druck. Die Ausbeute des nach diesem ziemlich umständlichen Verfahren gewonnenen Tetraoxybenzols lässt sich mit den günstigen Ausbeuten an den Phloroglucinen kaum vergleichen.

Das verschiedene Verhalten gegen Wasser, welches das Triamidophenol im Vergleiche zum Triamidobenzol zeigt, hat

---

[1] Monatshefte für Chemie, 18, 755.

[2] Ibid., 19, 223, 236, 249.

[3] Monatshefte für Chemie, 16, 248.

mich veranlasst, die Gruppe der Triamidophenols in ihrem Verhalten zum Wasser zu studiren.

Zunächst konnte ich mich durch Versuche überzeugen, dass auch bei der Einwirkung von Wasser auf das Triamidophenol selbst, wenn auch in überaus geringer Menge, ein von Stickstoff freier Körper sich bildet, der sich mit Äther ausschütteln lässt und den Schmelzpunkt 164° zeigt. Mit Rücksicht auf die schlechte Ausbeute dieses offenbar mit dem von Öttinger dargestellten[1] Phentetrol identischen Productes habe ich auf die zur Reinigung und exacten Identificirung nothwendige Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers verzichtet.

Ein hinderndes Moment bei der Hydrolysirung des Triamidophenols ist offenbar die Parastellung einer Amidogruppe zur Hydroxylgruppe, welche stets die Möglichkeit einer Bildung chinonartiger Nebenproducte sehr zersetzlicher Natur in sich schliesst.

Ist aber der Eintritt derartiger Nebenreactionen durch Einführung von Alkyl an die Stelle von Hydroxylwasserstoff erschwert, so war zu erwarten, dass diese Triamidophenoläther in ihrem Verhalten gegen Wasser den Homologen des Triamidobenzols ähnlich sein würden.

Der Versuch, in das Triamidophenol eine Alkylgruppe einzuführen, erschien mir in Folge der grossen Zersetzlichkeit des freien Triamidophenols aussichtslos, und so blieb nur der indirecte Weg zur Darstellung derartiger Verbindungen aus den leicht zugänglichen Äthern der Pikrinsäure übrig.

Das grösste Interesse nahm der Methyläther des Triamidophenols in Anspruch, weil dessen Hydrolysirung im Falle des Gelingens zu dem von de Laire und Tiemann beschriebenen, als Spaltungsproduct des Irigenins gewonnenen Iretol[2] führen musste. Zugleich läge in dieser Synthese des Iretols ein zwingender Constitutionsbeweis für diesen Körper, dessen Structurformel sich bisher hauptsächlich auf seinen Übergang in Phloroglucin bei der Einwirkung von Natriumamalgam stützte.

[1] Monatshefte für Chemie, 16, 248.

[2] Berl. Ber., 26, 2015.

Die Darstellung des Pikrinsäuremethyläthers habe ich nach den Angaben von Cahours[1] durch Erhitzen von Anissäure mit einem Gemische von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf circa 95° vorgenommen; nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol zeigte derselbe den richtigen Schmelzpunkt und erwies sich als analysenrein.

Reduction des Pikrinsäuremethyläthers durch Zinn und Salzsäure.

Um einer partiellen Abspaltung der Methylgruppe in Form von Chlormethyl vorzubeugen, schien es rathsam, die Reduction mit verdünnter Salzsäure vorzunehmen, jede äussere Wärmezufuhr thunlichst zu vermeiden und das Reactionsgemisch erforderlichen Falles abzukühlen.

Spätere Versuche haben mich überzeugt, dass diese Vorsicht sehr am Platze war; denn bei Anwendung concentrirter Salzsäure verläuft die Reaction stürmisch, und das Reductionsproduct erweist sich als ein Gemenge zweier Körper, deren einer methoxylfrei ist.

Folgendes Verfahren lässt die günstigsten Resultate erzielen: 15 *g* fein zerriebenen Pikrinsäuremethyläthers und 60 *g* Zinn wurden in einem Kolben mit einer Mischung von 150 cm^3 Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·18 und 50 cm^3 Wasser übergossen. 100 cm^3 Wasser hält man in Reserve, um dieselben im Verlaufe der Reaction allmälig zuzusetzen.

Man überlässt das Reactionsgemisch zunächst sich selbst; unter mässig lebhafter Wasserstoffentwicklung erwärmt sich dasselbe allmälig, und der geschmolzene Nitrokörper schwimmt schliesslich als Ölschichte obenauf. Reduction und Lösung desselben, welche ziemlich langsam (beiläufig in einer halben Stunde) vor sich geht, kann man durch öfteres Umschwenken des Kolbens befördern, keinesfalls aber soll die Temperatur über 75° steigen; die letzten Öltropfen, welche der Lösung meistens hartnäckig widerstehen, kann man durch vorsichtiges Erwärmen am Wasserbade zum Verschwinden bringen.

---

[1] Ann. Chem. und Pharm., 69, 238.

Sobald Alles, bis auf unlösliche Verunreinigungen des Zinns, in Lösung gegangen ist, lässt man die bräunlichgelb gefärbte Flüssigkeit ein wenig abkühlen, filtrirt über Glaswolle und destillirt die Lösung im partiellen Kohlensäurevacuum bei 50—60° ab. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und die vom Schwefelzinn getrennte Flüssigkeit wie früher durch Destillation eingeengt. Bei genügender Concentration scheidet sich das salzsaure Salz des Amidoproductes beim Erkalten in farblosen Krystallkrusten aus. Man saugt diese Ausscheidung ab und kann durch Einengen der Lauge, welche sich an der Luft rasch röthlich färbt, weitere Mengen des Körpers erhalten. Dieser färbt sich schon beim Abfiltriren blassviolett; man wäscht mit etwas concentrirter Salzsäure nach und reinigt das so erhaltene Rohproduct durch Umkrystallisiren aus circa vierprocentiger Salzsäure.

Löst man den Körper in der Siedehitze in der eben hinreichenden Menge von Salzsäure der genannten Concentration auf, so erstarrt die niemals ganz farblos zu erhaltende Lösung beim Erkalten allmälig zu einem dicken Brei anscheinend farbloser, zu baum- oder farnkrautartigen Complexen vereinigter Nädelchen. Dieselben nehmen aber schon beim Abfiltriren wieder eine blassviolette Färbung an. Bei längerem Verweilen an feuchter Luft verwandeln sich die Krystalle in gelbbraune schmierige Massen, dagegen lassen sie sich in trockenen, gut verschlossenen Gefässen wochenlang unverändert aufbewahren. Die wässerige Lösung der Verbindung, welche blass röthlich gefärbt ist, gibt mit verdünnter Eisenchloridlösung keine charakteristische Färbung, sondern dieselbe färbt sich, wie dies bei vielen zersetzlichen Körpern zu beobachten ist, allmälig gelbbraun. Alkalien und Ammoniak rufen ähnliche Färbungen hervor. Beim Erhitzen der trockenen Verbindung auf circa 120° tritt Gelbfärbung, bei noch höherer Temperatur Zersetzung zu braunen, theerartigen, sehr schwer verbrennbaren Massen ein.

Die Analyse der im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergab die folgenden Werthe:

I. 0·2304 *g* Substanz gaben 0·3125 *g* Kohlensäure und 0·1084 *g* Wasser.
II. 0·2242 *g* Substanz gaben bei 19° C. und 753·5 *mm* Druck 23·3 cm^3 feuchten Stickstoff.

III. 0·2434 *g* Substanz gaben 0·309 *g* Chlorsilber.
IV. 0·2307 *g* Substanz gaben 0·2385 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV
C	36·99	—	—	—
H	5·22	—	—	—
N	—	11·84	—	—
Cl	—	—	31·34	—
OCH_3	—	—	—	13·68

Diese Zahlen stehen, wie nachfolgende Tabelle zeigt, mit den für das Chlorhydrat des Triamidophenolmethyläthers berechneten Zahlen nicht in Übereinstimmung, sondern führen zur Annahme der Formel $C_6H_2(NH_2)_2(OH)OCH_3\,2HCl$.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_6H_2(NH_2)_3OCH_3\,3HCl$	$C_6H_2(NH_2)_2(OH)OCH_3\,2HCl$	
C	32·04	37·00	36·99
H	5·34	5·29	5·22
N	16·02	12·37	11·84
Cl	40·5	31·12	31·34
OCH_3	11·82	13·61	13·68

Es ergibt sich nun die Frage, ob der Ersatz der einen Amidogruppe durch Hydroxyl schon während der Reduction oder erst beim Eindampfen der zinnhaltigen, beziehungsweise der entzinnten Lösung vor sich geht. Folgende Thatsachen sprechen für erstere Annahme.

20 *g* Nitrokörper wurden auf die oben beschriebene Weise reducirt und in die bei der Reduction erhaltene zinnchlorürhaltige Flüssigkeit gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet. Es erfolgte die Ausscheidung eines farblosen krystallinischen Niederschlages von nicht unbeträchtlicher Quantität; ich will denselben mit *B*, die mit Salzsäure gesättigte Lösung mit *A* bezeichnen. *B* wurde filtrirt und getrocknet und mit Schwefelwasserstoff behandelt, ebenso wurde *A* auf die gewohnte Weise entzinnt und aus beiden Partien, natürlich getrennt von einander, die in ihnen enthaltene Substanz möglichst vollkommen zur Abscheidung gebracht. Die Lösung *A* lieferte

circa 12 *g* des Chlorhydrates, das zu Folge der Analyse eine ganz geringe Verunreinigung von Chlorammonium enthielt. *B* dagegen lieferte insgesammt 3 *g* feste Substanz; und zwar schieden sich zuerst Krystalle aus, die sich schon äusserlich durch ihre Farblosigkeit und ihre abweichende Krystallform von dem leicht zu erkennenden Chlorhydrat unterschieden; diese Ausscheidung bestand aus nahezu reinem Chlorammonium, ihre Menge betrug 2 *g*; der Rest von beiläufig 1 *g* erwies sich als durch Chlorammonium stark verunreinigtes Chlorhydrat.

Das hier gefundene Chlorammonium verdankt seine Entstehung offenbar dem Ersatz einer Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe. Dieser Process spielt sich nach folgender Gleichung ab:

$$C_6H_2(OCH_3)(NH_2)_3\,3HCl + H_2O =$$
$$NH_4Cl + C_6H_2(OCH_3)OH(NH_2)_2\,2HCl,$$

und es entspricht daher der erhaltenen Menge von 13 *g* Chlorhydrat $2^1/_2$ *g* Salmiak. Die Hauptmenge dieser theoretisch geforderten Quantität wurde in der Ausscheidung *B* gefunden, während die Hauptmenge des entstandenen Reductionsproductes im Filtrat *A* enthalten war. Daraus ergibt sich mit Evidenz, dass die Gesammtmenge des entstandenen Chlorammoniums unmittelbar nach der Reduction bereits vorhanden sein musste; demzufolge kann der Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl nicht etwa erst beim Eindampfen der entzinnten Lösungen erfolgt sein, sondern Reduction und Hydrolysirung fanden gleichzeitig oder unmittelbar nach einander statt.

Der Ersatz einer Amidogruppe durch Hydroxyl bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitrokörper ist übrigens keine neue Thatsache; dieselbe wurde unter Anderem schon bei der Reduction des 1,2,4,6-Trinitroanilins[1] (Pikramid) beobachtet. Dasselbe liefert nicht das zu erwartende 1, 2, 4, 6-Tetramidobenzol, sondern durch Versetzen der entzinnten Lösung mit concentrirter Salzsäure in der Kälte wird 1, 2, 4, 6-Triamidophenol gefällt.

[1] Ann. Chem. und Pharm., 215, 350.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Chlorhydrat des Diamidodioxybenzolmethyläthers.

20 *g* salzsaures Salz, das nicht erst durch Umkrystallisiren gereinigt worden war, wurden mit der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid übergossen und fünf Stunden im Wasserbad auf 100° erhitzt. Hierauf wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestillirt. Es hinterblieb eine braune zähe Masse, die ich durch Digeriren mit absolutem Alkohol zum grössten Theil in Lösung brachte. Die alkoholische Lösung wurde im Wasserbad eingedampft und der Rückstand bei gelinder Wärme in Wasser gelöst; beim Eindampfen dieser Lösung, welche braun gefärbt war und nach Essigsäure roch, schieden sich alsbald glänzende Krystallkrusten aus, welche, abgesaugt und mit etwas kaltem Wasser gewaschen, eine gelbliche Färbung zeigten.

Das Product wurde nun bei gelinder Wärme in verdünntem Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt; aus der heiss filtrirten Lösung schieden sich beim Erkalten farblose Nadeln aus, deren Menge beim Eindampfen der Lösung noch zunahm. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser zeigten dieselben den constanten Schmelzpunkt 194—196° (uncorr.).

Der Körper ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser dagegen ziemlich leicht löslich, ebenso in Alkohol, dagegen sehr schwer löslich in Benzol, Xylol und Äther.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die folgenden Werthe:

I. 0·2502 *g* Substanz lieferte 0·5107 *g* Kohlensäure und 0·1317 *g* Wasser.
II. 0·2464 *g* Substanz lieferte 21·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 748·6 *mm* Druck und 17° C.
III. 0·2475 *g* Substanz gaben 0·2147 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_2OCH_3(OC_2H_3O)(NHC_2H_3O)_2$
	I	II	III	
C	55·66	—	—	55·71
H	5·83	—	—	5·71
N	—	9·93	—	10·00
OCH_3	—	—	11·43	11·07

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass die Acetylirung des Diamidodioxybenzolmethylätherbichlorhydrates zur Bildung eines Triacetylderivates führt.

Einwirkung von Wasser auf das Chlorhydrat des Dioxydiamidobenzolmethyläthers.

Da die nach dem Vorgange von Öttinger[1] ausgeführte Hydrolyse ungünstige Ausbeuten ergab, wurde dieselbe in der Weise modificirt, dass zur Hintanhaltung von Oxydationsprocessen der Lösung etwas Zinnchlorür beigefügt wurde. Folgende Mengenverhältnisse ergaben die besten Resultate.

25 *g* des durch die Reduction gewonnenen und vollständig von Salzsäure befreiten trockenen Rohproductes und 5 *g* 70procentiges Zinnchlorür wurden in $1^1/_2$ *l* luftfreien Wassers gelöst und unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes die Lösung während 24 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die rothgelb gefärbte und durch spärlich ausgeschiedene, braune Flocken etwas getrübte Flüssigkeit wurde sodann im Kohlensäurestrom erkalten gelassen, filtrirt und mit Schwefelwasserstoff entzinnt.

Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit, welche schwach gelb gefärbt war, wurde nun durch Vacuumdestillation auf circa 400 cm^3 concentrirt und nach dem Erkalten wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden zunächst am Wasserbad eingeengt und sodann im Vacuum bei Zimmertemperatur vollständig abgedunstet; es hinterblieb ein gelbbraun gefärbter Syrup, der beim Reiben mit dem Glasstabe krystallinisch erstarrte.

Der Körper wurde in Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst und mit einigen Tropfen einer concentrirten Bleizuckerlösung versetzt; die Lösung wurde von dem sich ausscheidenden gallertigen, braungelben Niederschlag abfiltrirt und im Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Vacuum bis zur Trockene abdestillirt, dann in der eben hinreichenden Menge Essigäther gelöst, filtrirt und mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Chloroform versetzt.

[1] Monatshefte für Chemie, 16, 248.

Nach kurzer Zeit schied sich die Verbindung in schönen Nädelchen aus, die beinahe farblos waren und nach mehrmaliger Wiederholung des oben beschriebenen Reinigungsverfahrens den constanten Schmelzpunkt 186° zeigten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die folgenden Werthe:

I. 0·2141 *g* Substanz gaben 0·4196 *g* Kohlensäure und 0·99 *g* Wasser.
II. 0·2131 *g* Substanz gaben 0·3196 *g* Jodsilber nach Zeisel.

Auf 100 Theile:

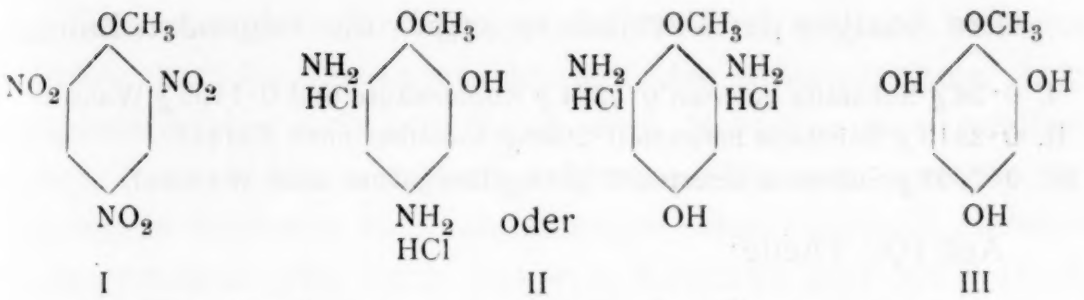
	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2OCH_3(OH)_3$
	I	II	
C	53·43	—	53·84
H	5·14	—	5·13
OCH_3	—	19·83	19·98

Mithin stehen die gefundenen Zahlen mit den für den Phentetrolmonomethyläther vorausgesehenen in genügender Übereinstimmung.

Wie bereits ausgeführt ist, musste der aus dem Reductionsproduct des Pikrinsäuremethyläthers durch vollkommene Hydrolyse entstehende Körper mit dem von de Laire und Tiemann erhaltenen Iretol unter Voraussetzung der Richtigkeit der von diesen Autoren aufgestellten Structurformel identisch sein.

In der That haben die genannten Forscher beim Iretol, welches sie einem ähnlichen Reinigungsverfahren unterworfen haben, denselben Schmelzpunkt (186°) erhalten. Auch die anderen Eigenschaften beider Producte stimmen überein. Der von mir dargestellte Körper ist gleich dem Iretol in Wasser, Alkohol, Essigäther leicht, in trockenem Äther, Chloroform und Xylol sehr schwer löslich; er gibt die von de Laire und Tiemann beschriebene Eisenchlorid- und Fichtenspahnreaction, und es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass er mit dem Iretol identisch ist.

Die Stellung der Hydroxylgruppen geht aus seinen genetischen Beziehungen zum Methyläther der Pikrinsäure hervor, da sich das Iretol aus demselben durch zwei erfahrungsgemäss ohne Umlagerung sich vollziehende Reactionen gewinnen lässt.



Die aus diesen Beziehungen sich ergebende Ortsbestimmung stimmt mit der von de Laire und Tiemann angegebenen überein.

Mit Rücksicht auf die vollkommen erwiesene Identität habe ich eine Darstellung von bereits bekannten Derivaten des Iretols, deren eine Anzahl von de Laire und Tiemann gewonnen wurden, nicht vorgenommen, sondern mich auf die Darstellung des bisher nicht beschriebenen Acetylproductes beschränkt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Iretol.

2 *g* ungereinigtes Iretol wurden mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid vier Stunden auf 100° erhitzt, hierauf die Lösung auf ganz kurze Zeit zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestillirt. Da es nicht gelang, den zähen, braun gefärbten Rückstand zum Krystallisiren zu bringen, habe ich den Körper durch Destillation zu reinigen versucht; der grösste Theil ging unter 25 *mm* Druck bei 230° über in Form eines dicken, gelblich gefärbten Syrups, der bei —10° fest wird, ohne zu krystallisiren und bei Zimmertemperatur sich wieder verflüssigt. Ich habe diesen Syrup einer nochmaligen Destillation unterworfen, wobei fast die ganze Menge bei dem constanten Siedepunkt 230° unter 25 *mm* Druck überdestillirte. Das schwach gelblich gefärbte Destillat wurde in einem verkorkten Röhrchen 4—5 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen; nach dieser Zeit begannen sich allmälig Krystallnadeln auszuscheiden, und nach ungefähr 2 Tagen war die ganze Masse zu einem farblosen krystallinischen Kuchen erstarrt. Ich habe mit Rücksicht auf die geringe Menge der Substanz und dem constanten Siedepunkt eine weitere Reinigung nicht vorgenommen. Der Körper schmilzt bei 49° (uncorr.).

Die Analyse der Verbindung ergab die folgenden Zahlen:

I. 0·26 *g* Substanz lieferten 0·5284 *g* Kohlensäure und 0·1195 *g* Wasser.
II. 0·2513 *g* Substanz lieferten 0·2096 *g* Jodsilber nach Zeisel.
III. 0·2103 *g* Substanz lieferten 0·1344 *g* Essigsäure nach Wenzel.

Auf 100 Theile:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)(OCOCH_3)_3$
	I	II	III	
C	55·42	—	—	55·32
H	5·1	—	—	4·96
OCH_3	—	11·04	—	10·99
C_2H_3O	—	—	45·8	45·74

Die Acetylirung des Iretols führt somit zur Bildung eines Triacetylderivates.

Die guten Erfolge, von denen der Versuch, das Iretol synthetisch zu gewinnen, begleitet war, haben mich veranlasst, auch die Darstellung des entsprechenden Phentetroläthyläthers vorzunehmen. Das Ausgangsproduct für dessen Gewinnung, den Pikrinsäureäthyläther, habe ich nach den Angaben von Aussen[1] aus reinem Pikrylchlorid in absolut alkoholischer Lösung mit Natrium gewonnen. Das Product wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte den richtigen Schmelzpunkt (78·5°).

Reduction des Pikrinsäureäthyläthers.

Was die Details der Reaction betrifft, so verweise ich auf das beim Methyläther Gesagte. Das erhaltene Product gleicht in seinen Eigenschaften durchaus dem entsprechenden Methylderivat; gleich diesem färbt es sich an der Luft blassviolett und liefert mit verdünnter Eisenchloridlösung und mit verdünnter Ammoniaklösung keine charakteristische Färbung. Dagegen liefert das bei Anwendung von concentrirter Salzsäure und unter starker Erwärmung (vergl. S. 928) gewonnene Product mit Eisenchlorid auch bei starker Verdünnung eine blaue oder blauviolette Färbung. Es liegt nahe, zu vermuthen, dass diese

[1] Berl. Ber., 8, 666.

Reaction von geringen Mengen von Triamidophenol herrührt, welches bei der absoluten Reinheit des angewendeten Ausgangsmateriales sich nur durch eine Nebenreaction gebildet haben könnte. Mit verdünnter Ammoniaklösung entsteht bei demselben Producte eine sehr intensiv blaue Färbung; dieselbe Farbenreaction gibt auch das von Nietzki und Moll (Berl. Ber., 26, 2184) dargestellte (1, 2, 4, 6)-Diamidobrenzkatechin; es wäre daher möglich, dass auch dieser Körper durch Nebenreaction sich bildet, sei es durch Hydrolysirung des Triamidophenols, sei es durch Abspaltung von Chloräthyl aus dem Diamidodioxybenzoläthyläther. Oben erwähnte Farbenreaction zeigt übrigens das unter den gleichen Bedingungen gewonnene Reductionsproduct des Pikrinsäuremethyläthers.

Eine sichere Deutung dieser Erscheinung und zugleich die Constitutionsermittlung des Amidoproductes wird erst möglich sein durch eingehendes Studium der Producte, welche durch Abspaltung von Chlormethyl, beziehungsweise Chloräthyl aus den Diamidodioxybenzoläthern sich bilden; ich muss die Erledigung dieser Frage in Folge Mangels an Zeit und Material auf einen späteren Zeitpunkt verschieben.

I. 0·2287 *g* Substanz gaben 0·3064 *g* Kohlensäure und 0·139 *g* Wasser.
II. 0·2405 *g* Substanz gaben 0·3268 *g* Kohlensäure und 0·1293 *g* Wasser.
III. 0·2319 *g* Substanz gaben 20·8 cm^3 feuchten Stickstoff bei 15° C. und 751·1 *mm* Druck.
IV. 0·225 *g* Substanz gaben 21 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18° C. und 753·8 *mm* Druck.
V. 0·2093 *g* Substanz gaben 0·2360 *g* Chlorsilber.
VI. 0·2353 *g* Substanz gaben 0·260 *g* Chlorsilber.
VII. 0·2305 *g* Substanz gaben 0·2096 *g* Jodsilber nach Zeisel.

Auf 100 Theile:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	36·54	37·06	—	—	—	—	—
H	6·07	5·97	—	—	—	—	—
N	—	—	10·37	10·69	—	—	—
Cl	—	—	—	—	27·88	27·28	—
OC_2H_5	—	—	—	—	—	—	17·47[1]

[1] Die Analysen I, III und V sind mit einer Substanz von einer Darstellung *A*, II, IV, VI, VII von einer Darstellung *B* ausgeführt worden.

Wie beifolgende Tabelle zeigt, stimmen die einander entsprechenden Zahlen nicht alle genau untereinander überein und sind von den für das zu erwartende Chlorhydrat des Dioxydiamidobenzoläthyläthers berechneten wesentlich abweichend; dagegen stehen sie zum grossen Theile mit den Zahlen in Übereinstimmung, die sich bei der Annahme eines Moleküls Krystallwasser ergeben.

	Gefunden		Berechnet für	
	A	*B*	$C_6H_2\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\\(NH_2.HCl)_2\end{matrix}$	$C_6H_2\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\\(NH_2.HCl)_2+H_2O\end{matrix}$
C	36·54	37·06	39·87	37·05
H	6·07	5·97	5·81	6·18
N	10·37	10·69	11·63	10·43
Cl	27·88	27·28	29·4	27·35
OC_2H_5	—	17·47	18·68	17·38

Ich habe zur Controle die Krystallwasserbestimmung ausgeführt, indem ich die Substanz (Darstellung *B*) im partiellen Wasserstoffvacuum auf 100° bis zur Gewichtsconstanz erhitzte.

0·3189 *g* Substanz gaben 0·0246 *g* Wasser = 7·71%, während obige Formel 7·4% erfordert.

Die Verbrennung der auf diese Weise getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

0·2908 *g* Substanz lieferten 0·4273 *g* Kohlensäure und 0·1518 *g* Wasser.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2\begin{matrix}(OC_2H_5)OH\\(NH_2)_2\,2\,HCl\end{matrix}$
C	40·06	39·87
H	5·81	5·81

Durch diese Zahlen ist das Vorhandensein eines Moleküls Krystallwasser erwiesen.

Einwirkung von Wasser auf das Chlorhydrat des Diamidodioxybenzoläthyläthers.

Auch hier verläuft die Reaction ganz analog wie beim Methyläther. Ich habe nur zu bemerken dass man den Tetraoxybenzoläthyläther aus dem Rohproduct nach partieller Fällung

mit Bleiacetat am besten in der Weise gewinnt, dass man die vom Schwefelblei abfiltrirte, fast farblose Flüssigkeit nahezu bis zur Trockene eindampft und den Körper, welcher sich in schwach gelb gefärbten Krystallkrusten ausscheidet, mit wenig kaltem Wasser aus dem Kolben spült. Das Wasser nimmt dabei die gefärbten Verunreinigungen auf und man erhält nach dem Absaugen die Verbindung in farblosen Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 220° (uncorr.).

In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht der Körper dem Iretol; ebenso wie dieses gibt er eine Fichtenspahn- und Eisenchloridreaction.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die folgenden Werthe:

I. 0·2374 *g* Snbstanz gaben 0·4883 *g* Kohlensäure und 0·1207 *g* Wasser.
II. 0·2120 *g* Substanz gaben 0·2911 *g* Jodsilber nach Zeisel.

Auf 100 Theile:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(OC_2H_5)(OH)_3$
	I	II	
C	56·11	—	56·47
H	5·63	—	5·88
OC_2H_5	—	26·26	26·47

Aus der Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Zahlen ergibt sich, dass die Hydrolyse des Diamidodioxybenzoläthyläthers zu dem erwarteten Tetraoxybenzoläthyläther führt.

Da mir nur eine sehr geringe Menge Substanz zur Verfügung stand, musste ich mich auf die Darstellung des Acetylproductes beschränken.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Tetraoxybenzoläthyläther.

Unter denselben Bedingungen wie beim Iretol erhielt ich ein Acetylproduct, welches durch Destillation im Vacuum gereinigt wurde. Dasselbe ging bei 232° unter 17 *mm* über und erstarrte nach kurzer Zeit krystallinisch. Die Substanz wurde in Benzol gelöst und mit Ligroin bis zur beginnenden

Trübung versetzt; es schieden sich alsbald farblose Krystalle aus, welche abgesaugt und getrocknet, den Schmelzpunkt 74° zeigten.

Die Analyse der im Vacuum über Öl getrockneten Substanz ergab die folgenden Werthe:

I. 0·251 *g* Substanz gaben 0·5273 *g* Kohlensäure und 0·1159 *g* Wasser.
II. 0·218 *g* Substanz gaben 0·1714 *g* Jodsilber nach Zeisel.

Auf 100 Theile:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2OC_2H_5(OCOCH_3)_3$
	I	II	
C	57·29	—	56·75
H	5·13	—	5·4
OC_2H_5	—	15·09	15·2

Die Acetylirung des 1, 2, 4, 6-Phentetroläthyläthers führt mithin zur Bildung eines Triacetylderivates.

Der Vergleich der Schmelzpunkte der correspondirenden Äther der Nitrokörper, Phenole und Phenacylderivate zeigt eine ziemlich ausgesprochene Gesetzmässigkeit.

	Methyläther	Äthyläther
Pikrinsäure	66°	78·5°
Phentetrol	186	220
Triacetylphentetrol	49	74

Das Äthoxylderivat schmilzt durchgehends höher als das Methoxylderivat, und die Schmelzpunktsdifferenz wird am grössten bei den Phenolen (34°); die grösste Schmelzpunkterhöhung hat der Ersatz der Nitrogruppen durch Hydroxyle zur Folge. Durch Eintritt von drei Acetylgruppen wird der Schmelzpunkt wieder unter den der entsprechenden Nitroverbindungen herabgedrückt.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit rechtfertigen die von mir ausgesprochene Erwartung, das Triamidophenol werde

sich nach Ätherificirung der Hydroxylgruppe ähnlich einem Homologen des Triamidobenzols verhalten.

Ebenso wie die Methylgruppe des Triamidotoluols sich bei der Einwirkung von Wasser ziemlich passiv verhält, so dass ein wesentlicher Unterschied im Verhalten desselben vom Triamidobenzol nicht beobachtet werden kann, zeigt sich im Reagiren der Reductionsproducte der Pikrinsäureäther gegen Wasser ein viel geringerer Unterschied im Vergleich zum Triamidotoluol als im Vergleich zum Triamidophenol selbst; ja die Tendenz zur Hydrolysirung ist so gross, dass schon bei der Reduction eine Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird. Wenn gleichwohl die Ausbeuten, in denen die Phentetroläther erhalten wurden, 25% nicht überschritten, so kann dies nur dem Umstande zugeschrieben werden, dass diese Körper namentlich in unreinem Zustande durch Wasser leicht zersetzt werden, worauf schon de Laire und Tiemann aufmerksam machen.

Die Thatsache aber, dass der Bestand der Methoxylgruppe und Äthoxylgruppe durch den Reductionsprocess und die langdauernde Einwirkung von Wasser nicht gefährdet wird, berechtigt zur Hoffnung, dass es gelingen wird, auch aus den Äthern des Trinitroresorcins und Trinitrophloroglucins zu den entsprechenden Phenoläthern zu gelangen. Die Herstellung dieser Verbindungen wird der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Vorliegende Arbeit ist auf Anregung und unter Leitung meines nunmehr verewigten Lehrers Prof. H. Weidel gemacht worden. Mit Wehmuth gedenke ich dankbar der Liebenswürdigkeit, mit der er mir bei der Ausführung der beschriebenen Versuche stets beizustehen die Güte hatte.

REGISTER.

Autoren-Register.

A.

Arlt F. v.: Über Pseudocinchonin und das Verhalten von Hydrochlorcinchonin. 425.

B.

Bamberger, Max und **Landsiedl,** Anton: Zur Kenntniss der Überwallungsharze (IV. Abhandlung). 647.

— Zur Kenntniss der Überwallungsharze (V. Abhandlung) 755.

Billitzer, Jean: Über die Affinitätsgrössen gesättigter Fettsäuren. 666.

Bleier, Otto und **Kohn,** Leopold: Über ein allgemein verwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke (I. Mittheilung). 505.

— Über ein allgemein verwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke (II. Mittheilung). 909.

C.

Čečelsky, Jaroslav: Über ein Condensationsproduct des Trimethylphloroglucins. 779.

D.

Dörner, Friedrich: Chemische Untersuchung eines antiken Wasserleitungskittes. 265.

F.

Franke, Adolf: Über die Umlagerung des Bisisopropylazimethylens in ein Pyrazolinderivat [4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin] 847.

Franke, Adolf und **Kohn** Leopold: Über Isobutylidenaceton und Abkömmlinge desselben. 876.

Fulda, Hugo Ludw.: Zur Kenntniss der Condensationsprodukte von *o*-Aldehydosäuren mit Ketonen. 698.

— Zur Kenntniss der Benzoylpyridincarbonsäuren. 762.

G.

Garzarolli-Thurnlackh K., Über die Einwirkung von Brenztraubensäure auf Malonsäure (Synthese der Itaconsäure). 467.

— Über die Einwirkung von Benzylidenanilin auf Brenztraubensäure und ihren Äthylester. 480.

Georgievics G., v.: Über die Condensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol. 450.

Goldschmiedt, Guido und **Knöpfer,** Gustav: Condensationen von Dibenzylketon mit Benzaldehyd. 734.

H.

Henrich, Ferdinand: Über den Glutakonsäureester I. 539.

Herzig, J.: Über Brasilin und Hämatoxylin (V. Mittheilung). 461.

Hornbostel, Erich, v. u. **Siebner,** Eduard O.: Über Condensation von Glyoxal mit Isobutyraldehyd (vorläufige Mittheilung). 835.

J.

Jolles, Adolf: Über die Einwirkung von Jodlösungen auf Bilirubin und über eine quantitative Methode zur Bestimmung desselben im Harn. 282.

K.

Kirpal, Alfred: Über die Ester der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure. 766.

Knöpfer, Gustav und **Goldschmiedt,** Guido: siehe Goldschmiedt, Guido und Knöpfer, Gustav.

Kohn, Leopold: Einwirkung von Cyankalium auf aliphatische Aldehyde. (II. vorläufige Mittheilung). 903.

Kohn und **Bleier,** Otto: Über ein allgemein verwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke (I. Mittheilung). 505.

— Über ein allgemein verwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke (II. Mittheilung). 909.

— und **Franke,** Adolf: siehe Franke, Adolf und Kohn, Leopold.

Kohner, Emil: Über die synthetische Darstellung des Iretols und einiger verwandter Phentetrolderviate. 926.

L.

Landsiedl, Anton und **Bamberger,** Max: siehe Bamberger, Max und Landsiedl, Anton.

Lang, V. v.: Krystallform des Methylpentachlortriketo-*R*-hexylens 406.

— Krystallographische Messung des Körpers $C_5H_3Cl_3O_2$. 414.

— Krystallform des Dimethyltetrachlortriketo-*R*-hexylens. 416.

— Krystallform des Trichlortrimethyltriketo-*R*-hexylens 420.

— Krystallform des Hexamethylphloroglucins. 492.

— Krystallform des Tetramethylphloroglucinmonomethyläthers. 498.

— Krystallform des alkohollöslichen Zinkhyposulfits. 682.

M.

Meyer, Hans: Über die Constitution des Phenolphtaleïns. 337.

— Zur Kenntniss des Anemonins (II. Mittheilung über Anemonin). 634.

— Über die Einwirkung von Ammoniak auf die Lactone. 717.

Meyer Stephan: Über die magnetischen Eigenschaften der Elemente. 369.

— Volumenometrische Bestimmung des specifischen Gewichtes von Yttrium, Zirkonium und Erbium. 793.

— Magnetisirungszahlen anorganischer Verbindungen. 797.

Murt-Murgoci, G.: Krystallographische Untersuchung des 4, 4 Dimethyl-5-Isopropylpyrazolinchlorhydrates. 858.

N.

Natterer, Konrad: Chemische Untersuchungen in der nördlichen Hälfte des rothen Meeres. 1.

Nabl, Arnold: Über färbende Bestandtheile des Amethysten, Citrins und gebrannten Amethysten. 272.

— Über die unterschwefelige (hydroschweflige) Säure. 679.

O.

Ornstein, Fritz: Über den Wassergehalt der Calcium- und Baryumsalze der Methyl-2-Pentansäure-5. 661.

R.

Reisch, R. Über den Bindungswechsel bei den Homologen des Phloroglucins. 488.

S.

Schneider, M.: Über die Einwirkung von Chlor auf die Homologen des Phloroglucins. 401.

Siebner, Eduard O. und **Hornbostel,** Erich: siehe Hornbostel Erich und Siebner Eduard O.

Skraup, Zd. H.; Isomerien in der Cinchoningruppe. 571.

— Über Umlagerungen: Die Umwandlung des Cinchonins in α-Isocinchonin. 585.

Storch, Carl: Beiträge zur Kenntniss der Eiweisskörper der Kuhmilch. (IV Mittheilung). 837.

Stritar, Milan, Josef: Über ein Condensationsproduct aus Isobutyraldehyd und Benzaldehyd. 617.

V.

Vogl, Walther: Zur Kenntniss des Nitrovanillins. 383.

W.

Wegscheider, Rudolf: Über die Dissociation der Gase bei constantem Druck und bei Überschuss eines der Dissociationsproducte. 307.

— Über die Dissociation des Chlorwasserstoffmethyläthers. 320.

— Über die Veresterung der Camphersäure. 685.

Sach-Register.

A.

Ableitungsrohr des Kopfstückes der Verdampfungsbirne zum Manometer mit den Abzweigungen für Evacuirung und Beschickung mit einem indifferenten Gase. O. Bleier und L. Kohn. 916

Absorptionsspectrum des Eisenoxyds, des Rhodaneisens in ätherische Lösung, des Amethysten, des Citrins und des gebrannten Amethysten. Schlüsse aus dem Vergleiche dieser Spectren. Genaue Darlegung der Erzeugung solcher Spectren, Vorrichtungen hiezu. A. Nabl. 272—280.

Acenaphten: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode bei möglichst vollkommenen Vacuum im Anilindampfe, Xylol und Toluoldampfe. O. Bleier und L. Kohn. 921, 923, 924.

Acetamid, alkylirtes: Wahrscheinliches Product der Beckmann'schen Umlagerung des Oxim vom Isobutylidenaceton. Eigenschaften. A. Franke und L. Kohn. 897.

Acetaldehyd: Einwirkung auf Glutakonsäureester bei Gegenwart von Diäthylamin: Auftreten der äusseren Erscheinungen der Knoevenagelschen Condensation. F. Henrich. 548, 568—569.

— Condensation mit Aceton zu Hydracetylaceton und daraus Äthylidenaceton. A. Franke und L. Kohn. 876—878.

Acetessigester: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Xylol und Wasser. O. Bleier u. L. Kohn. 531, 534.

— Heranziehung der Reactionsfähigkeit dieser Verbindung zum Vergleiche mit der anderer, und in Beziehungsetzung der jeweils vorhandenen Atomgruppirungen. Daraus Schlüsse auf die Constitution des Phloroglucins. Vergleich des Acetessigesters in seiner Reactionsfähigkeit mit dem Resorcin und mit dem Glutakonsäureester. Nähere Ausführung der letztbetonten Analogien. F. Henrich. 539—569.

Acetolaceton: siehe Hydracetylaceton.

Aceton: Condensation mit Fettaldehyden. Nachweis, dass hiebei zunächst ein

additionelles Vereinigungsproduct aldolartiger Natur entsteht, welches dann unter Wasserabspaltung ein ungesättigtes Keton liefert. Specielles über Vereinigung von Acetaldehyd und insbesondere Isobutyraldehyd mit Aceton. Aufhellung des Mechanismus der Reaction und Constitutionsermittlung des entstehenden Körpers. Theoretisches und Experimentelles. A. Franke und L. Kohn. 876—902.

Aceton: Condensationsproducte mit Opiansäure und Phtalaldehydsäure. Aufhellung der Constitution der entstehenden Producte als ungesättigte Säuren, die sich bald in Lacton umlagern. H. L. Fulda. 699.

Acetonsäure: siehe α Oxyisobuttersäure.

Acetophenon: Condensationsproducte mit Opiansäure und Phtalaldehydsäure. Aufhellung dieser Producte als ungesättigte Säuren, die eine Umwandlung in Lactone (vom Charakter der Pseudosäuren) erleiden. H. L. Fulda. 700.

Acetophenoncarbonsäure: Verhalten derselben, der Phtalsäure analog. H. Meyer. 346.

Acetylameisensäure: Siehe Brenztraubensäure.

Acetylderivat des Cedrons: Aus Cedron, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Eig., Zus. J. Čečelsky. 786.

— des Digallacyls: Darst., Eig. Zus. G. v. Georgievics. 458.

— der 3-Methoxy-4-Oxy-5-Amidobenzoësäure (β Amidovanillinsäure), Darst., Eig., Zus., Constitution. W. Vogl, 393.

— des 3-Methoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaldehydes: siehe 3-Methoxy-4-Acetoxy-5-Nitrobenzaldehyd.

— des Oxims vom Isobutylidenaceton. Darstellung an demselben durch kurzes Behandeln mit Essigsäureanhydrid. Reinig., Eig., Zus., Molekelg., Verh. Einwirkung eines Überschusses von Essigsäureanhydrid: Beckmann'sche Umlagerung, Bildung des entsprechenden Säureamides. A. Franke und L. Kohn. 896—897.

— des Oxims vom Isobutylidenaceton. Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter stark vermindertem Drucke im Xyloldampfe. O. Bleier und L. Kohn. 922.

— des Oxims des Ketons $C_{16}H_{15}O$ vom Fp. 53 [(1, 2, 3, 4) Tetrahydro-1-Phenyl-β-Naphtenon-3]. Entstehung auf verschiedenem Wege auch aus Chlorbenzylbenzylmethyketon. Eig., Zus., Verh. dieses Acetates, Unfähigkeit der Bildung eines Isoxalinderivates. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 738—740.

— $C_{11}H_{18}O_6$: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter stark vermindertem Drucke im Xyloldampfe. O. Bleier und L. Kohn. 922.

— $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_3O_4)$: Aus dem isomeren Lariciresinol durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid. Darst., Eig., Zus. M. Bamberger und A. Landsiedl. 755—761.

— des Lariciresinols: siehe Tetraacetylderivat und Triacetylderivat des Lariciresinols.

Acetyldimethylisopropylpyrazolin: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Anilin. O. Bleier und L. Kohn. 537.

Acetyltrimethylbrasileïn: Beziehung zum Brasileïn. J. Herzig. 464.

Aconsäure addirt, trotzdem sie eine ungesättigte Säure ist, kein Brom. H. L. Fulda. 712.

Adsorption an den Gefässwänden als Fehlerquelle bei den Friedel'schen Versuchen über Chlorwasserstoff-Methyläther. R. Wegscheider. 326 bis 331.

Äther der Phloroglucinhomologen: Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf einige, wobei Bindungswechsel eintritt. R. Reisch. 495 ff.

Äthindiphtalid: Zusammenhang der violetten Färbung desselben in alkalischer Lösung mit der Constitution. H. Meyer. 342.

Äthoxylpyrondicarbonsäureester: Verhalten gegen Ammoniak. Sehr leichter Übergang in das entsprechende Pyridinderivat. H. Meyer. 727.

Äthyläther des Lariciresinols: siehe Diäthyllariciresinol.

Äthylalkohol: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im Wasserdampfe. O. Bleier und L. Kohn. 530.

Äthylbenzoat: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Amylbenzoat, Anilin und Xylol, ferner nach einer Modification des Verfahrens bei möglichst vollkommenem Vacuum im Dampfe des Anilins und Toluols. O. Bleier und L. Kohn. 535, 537, 538, 921, 924.

— Als Heizflüssigkeit für die Dampfdichtebestimmungen unter beliebigem Drucke. Siedetemperatur. In Rechnung zu ziehende Mitteltemperatur. Äthylbenzoat-»Constante« des Apparates in Millimeter Hg-Äthylbenzoat-Constanten eines beliebigen Apparates zu berechnen aus den angegebenen Zahlen. O. Bleier und L. Kohn. 522 ff. 967.

Äthyldimethylessigsäure: Darst., Bestimmung der Affinitätsgrösse durch Messung der Leitfähigkeit. Zusammenhang zwischen Dissociationsconstante und Constitution in Beziehung auf die Ergebnisse der Messungen bei den isomeren Capronsäuren. J. Billitzer. 669—677.

Äthyldiphenylamin: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode bei möglichst vollkommenem Vacuum im Xyloldampf. O. Bleier und L. Kohn. 923.

Äthylenbromid: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im Wasserdampfe und Xyloldampfe. O. Bleier und L. Kohn. 530, 534.

Äthylengruppe: Speculationen über die negative Natur derselben. Geführter Nachweis, dass eine doppelte Bindung ein neben derselben befindliches Methylen ähnlich beeinflusse, wie etwa eine Carbonylgruppe. Historisches über Thatsachen, die für die negative Natur von Äthylengruppen sprechen. Das Problem der Äthylirung und der Nitrosirung vom Standpunkte dieser Speculationen. Erklärung bis jetzt unverständlicher

Resultate mit Hilfe der negativen Natur der Äthylengruppe. Directer Beweis für dieselbe durch das Studium des Glutakonsäureesters, der sich ganz analog dem Acetessigester verhält, nur wegen Vorhandenseins eines neben doppelten Bindungen befindlichen Methylens. Ausblicke aus dieser Theorie. F. Henrich. 539—569.

Äthylester der Brenztraubensäure: Einwirkung von Benzylidenanilin auf denselben. Bildung eines Körpers $C_{21}H_{18}N_2O$. K. Garzarolli-Thurnlackh. 480—487.

— der Brenztraubensäure. Einwirkung desselben auf Malonsäure. K. Garzarolli-Thurnlackh. 467 f.

— der Chinolinsäure: siehe Chinolinsäure-β-Äthylester.

— der Pikrinsäure: siehe Pikrinsäureäthyläther.

— der α-β-γ-Triphenylbuttersäure. Darst., Eig., Reinig. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 744.

Äthylgruppe: Eintritt der positiven Äthylgruppe schwächt den negativen Einfluss der Carbonylgruppe ab. F. Henrich. 549.

Äthylhydrastin: Verhalten gegen Ammoniak: Bildung des Amides und daraus des Imides. H. Meyer. 724.

Äthylidenaceton: Entstehung aus dem durch Condensation von Aceton mit Acetaldehyd primär gebildeten Hydracetylaceton nur durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Verhalten des Körpers bei der Analyse. Vermuthliche Ursache der nicht stimmenden Werthe. Beziehungen zum Isobutylidenaceton. A. Franke und L. Kohn. 876—878, 900—902.

Äthylidenphtalid: Zusammenhang der scharlachrothen Färbung desselben in alkalischer Lösung mit der Constitution. H. Meyer. 342.

Äthylirung der Phenole: Beleuchtung der bei der Äthylirung der Phenole (des Resorcins, Phloroglucins) gewonnenen Resultate (Herzig und Zeisel) vom Standpunkte der Umlagerung der Phenole in die secundären, resp. secundär-tertiären Formen und hiebei stattfindender Bildung von Methylengruppen im Moleküle, die durch die Nachbarschaft sei es von Carbonyl sei es auch von Äthylengruppen durch den negativen Charakter derselben die Fähigkeit erlangen, sich wie Malonester etc. äthyliren zu lassen. Prüfung der Theorie der negativen Natur der ungesättigten Radicale an den Producten der Äthylirung von Phenolen. Erklärung einiger bislang unverständlicher Äthylirungsresultate auf Grund dieser Theorie. F. Henrich. 539—550.

Äthylirungsproducte der mehrwerthigen Phenole (1, 3-Dioxybenzol, Phloroglucin etc.) nach Herzig-Zeisel. Erklärung des Entstehens dieser Derivate mit Hilfe einerseits der Umlagerung der Phenole in die secundäre Form und hiedurch Entstehung negativer Methylengruppen nicht nur der zwischen Carbonylen befindlichen, sondern auch der neben Äthylengruppen stehenden. Prüfung der Theorie der negativen Natur ungesättigter Bindungen mit Hilfe dieser Äthylirungsproducte. Erklärung bis jetzt noch unverständlicher Reactionen auf Grund dieser Ansichten. F. Henrich. 539—550.

Äthylisobutyrat: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im Wasserdampfe, Toluol und Xyloldampfe. O. Bleier und L. Kohn. 530, 532, 534.

Äthyljodid: siehe Jodäthyl.

Äthyl, zimmtsaures: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode bei möglichst vollkommenem Vacuum im Xyloldampf im Toluol- und Wasserdampf. O. Bleier und L. Kohn. 920, 921, 923.

Affinitätsconstanten von Estersäuren als Hilfsmittel für Entscheidung der Frage, ob bei der Esterificirung, die zu dem geprüften sauren Ester geführt hat, das stärkere oder schwächere Carboxyl der unsymmetrischen Dicarbonsäure herangezogen wird. R. Wegscheider. 685—697. A. Kirpal. 766—778.

Affinitätsgrössen gesättigter Fettsäuren, nämlich der 2 Buttersäuren, der 4 Valeriansäuren und 4 Capronsäuren. Bestimmung der Affinitätsgrössen hauptsächlich durch Messung der Leitfähigkeiten dieser Säuren, in einigen Fällen auch durch Beobachtung der Zuckerinversion. Übereinstimmung der auf verschiedenen Wegen gefundenen Constanten. Aufsuchung eines Zusammmenhanges zwischen Affinitätsgrösse und dem specifischen Gewichte, respective specifischen Volumens, dem Siedepunkte der Löslichkeit der Säuren. Auffindung einer Beziehung zwischen Affinitätsgrösse und Constitution der mit dem Carboxyl verbundenen Reste, insofern als die Stellung der Wasserstoffatome in diesem die »Stärke« der Säuren regelt. J. Billitzer. 666—678.

Albumen: Ausscheidung desselben aus der Kuhmilch durch Kochen derselben mit Natriumsulfatlösung und etwas Hühnereiweiss. K. Storch. 838.

Aldazin des Isobutyraldehydes: siehe Bisisopropylazimethylen.

Aldehyde, aliphatische: Condensation mit Aceton. Aufhellung des Mechanismus dieser Reaction und Constitutionsermittlung der bei diesen Condensationen entstehenden Producte. Nachweis, dass zunächst additionelle Vereinigung zu einem aldolartigen Zwischenproducte stattfindet, das dann Wasser verliert und in das ungesättigte Keton übergeht. Experimentelles Material zum Beweise der angenommenen Constitutionsformeln. Vergleich der aus Acetaldehyd und aus Isobutyraldehyd so entstehenden Producte. Theoretisches und Experimentelles. A. Franke und L. Kohn. 876—902.

— Einwirkung von Cyankalium auf dieselben, insbesondere auf Isobutyraldehyd und Formaldehyd (siehe auch diese). L. Kohn. 903—908.

Aldehydosäuren: Condensationsproducte derselben mit Ketonen. Nachweis, dass den gebildeten Condensationsproducten zwar die angenommene Constitution von Lactonen zukommt, dass aber einerseits diese Lactone secundär durch Umlagerung der primär durch die Condensation entstandenen ungesättigten (gelben) Säuren entstehen, andererseits sie den Charakter der »Pseudosäuren« aufweisen. Nachweis, dass die

o-Aldehydosäuren mit den Ketonen in ihrer Keto und nicht wie früher angenommen, in der Oxyphtalidform reagiren. H. L. Fulda. 698—702, 714—716.

Aldol $C_{11}H_{14}O_2$ aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd: Nichtentstehung durch Condensation dieser beiden Aldehyde mit Potaschelösung, festem Kali oder Natriumacetat, wahrscheinliche intermediäre Entstehung unter diesen Bedingungen bei der Bildung des Körpers $C_{15}H_{22}O_3$. Entstehung des Phenylhydrazons dieses Aldols bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den obgenannten Körper. M. J. Stritar. 617—630.

Alkalien: Bestimmung derselben in Grundproben. K. Natterer. 14.

Alkalisalze von Pseudosäuren (z. B. den Condensationsproducten aus *o*-Aldehydosäuren und Ketonen, etwa Mekonindimethylketon; Phtaliddimethylketon etc.). Darst. Eig. derselben, Verhalten in wässeriger und weingeistiger Lösung bei der Titration unter Anwendung verschiedener Indicatoren. Auftreten von deutlich ausgesprochenen zeitlichen Neutralisationsphänomenen. Nachweis und Eigenthümlichkeiten solcher. Überführung dieser Alkalisalze in die freien Pseudosäuren, in die wahren (gelben) Säuren sowie in die Methylester der letzteren. H. L. Fulda. 706—709.

Alkaloide der Cinchoningruppe: Isomerien derselben, Überprüfung der bis jetzt bekannten 15 Isomeren auf ihre Existenzberechtigung. Zd. H. Skraup. 571—584.

Alkohol, absoluter: Geringe dissociirende Kraft desselben als Lösungsmittel bei der Molekulargewichtsbestimmung des Lariciresinols. M. Bamberger und A. Landsiedl. 649.

Allocinchonin: Identisch mit dem alkoholleichtlöslichen Antheil der ätherschwerlöslichen Base aus Hydrochlorcinchonin und Silbernitrat. F. v. Arlt. 448.

— (Lippmann und Fleissner): Identisch (?) mit dem alkoholleichtlöslichen Theil der ätherschwerlöslichen Base aus Hydrochlorcinchonin aus alkoholischem Kali. F. v. Arlt. 444.

Allocinchoninsulfat: siehe Sulfat des Allocinchonins.

Alloestersäure des Camphers: Darst. und Eig. derselben. Systematische Versuche über Entstehung dieser Estersäure durch directe Veresterung der Camphersäure, durch partielle Verseifung des Neutralesters, durch Einwirkung von Jodalkyl auf saures Kaliumcamphorat, endlich durch Einwirkung von Natriummethylat auf Camphersäureanhydrid. Experimentelle Bestätigung früher über die Entstehung von Alloestersäuren, d. h. über den Zusammenhang zwischen Esterificirung und Stärke der Carboxyle bei unsymmetrischen Dicarbonsäuren ausgesprochenen Gesetzmässigkeiten. R. Wegscheider. 685—697.

Allylhydrastin: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung des Amides und daraus des Imides. H. Meyer. 724.

Aluminiumbor (B_4Al_2). Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 800.

Aluminiumlack des Pyrogallolsuccineins. G. v. Georgievics. 451.

Aluminiummethylat: Entstehung aus Methylalkohol und Aluminiumamalgam. Eig., Zus. und Zers. R. Wegscheider. 693.

Aluminiumoxyd: Auffindung desselben in einem antiken Wasserleitungskitt. F. Dörner. 266.

— Bestimmung desselben in Grundproben. K. Natterer. 13.

— Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 801.

Aluminiumsalze: Magnetisirungszahl mehrerer, u. zw. des Chlorides, Bromides und Sulfates. St. Meyer. 801.

Ameisensäure: Oxydationsproduct des Cinchotins. F. v. Arlt. 436.

Amethyst: Färbender Bestandtheil desselben. Spectralanalytischer Nachweis der Gegenwart von Rhodaneisen; analytisch erbrachter Nachweis von Eisen, Kohle und Schwefel; weitere hiefür sprechende Momente: Übergang des Amethysten durch Glühen in eine nach Aussehen und spectroscopische Untersuchung mit Citrin identische Modification. Verhalten des Amethysten beim Erwärmen. Theorie des Entstehens von Amethyst. A. Nabl. 272—281.

p-**Amidophenol:** Synthese desselben mit Phtalsäureanhydrid zu Paraoxyphtalanil. H. Meyer. 351.

— Spaltungsproduct des sog. Friedländer'schen Oxims. H. Meyer. 347.

β-**Amidovanillinsäurechlorhydrat:** siehe Chlorhydrat der 3-Methoxy-4.Oxy-5-Amidobenzoësäure.

Ammoniak: Bestimmung desselben im Meerwasser. K. Natterer. 5.

— Einwirkung desselben auf Phenolphtalein, Bildung von Iminophenolphtalein. H. Meyer. 358 f.

— Einwirkung desselben auf die Lactone. Zusammenstellung der sich in der Literatur über diese Reaction vorfindenden Angaben, nach denen sich hiebei entweder Oxysäureamide oder aber Lactame (Imide) bilden können. Auffindung einer Gesetzmässigkeit in dem Verhalten der Lactone gegen Ammoniak, welche beeinflusst ist von dem Charakter der Hydroxylgruppe in den Oxysäuren, die den behandelten Lactonen entsprechen. Aufstellung einiger Sätze durch die diese Substitutionsregelmäsigkeiten zu strengem Ausdrucke gelangen. H. Meyer. 717 bis 733.

Amyläther: Bildung desselben aus Amylen und Säuren bei Überschuss von Amylen oder von Säure, ein Beispiel für Dissociation (im weiteren Sinne) bei constantem Druck und Überschuss eines der Dissociationsproducte. Gleichgewichtsgleichung hiefür. R. Wegscheider. 313.

Amylen: Überführung in Amyläther durch Säure vom Standpunkte der Dissociationstheorie betrachtet. R. Wegscheider. 313.

Amylisovalerianat: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im Toluoldampfe. O. Bleier und L. Kohn. 533.

Anemonin: Beziehungen zum Cantharidin, Reductionsproduct, sog. »Tetrabromproduct«. Überführung in das »Hydroanemonin« und in die Anemonolsäure; Zusammenfassung der für das Anemonin vorliegenden Thatsachen, Aufstellung einer diese Thatsachen erklärenden Structurformel und Ableitung der gefundenen Verhältnisse aus dieser. H. Meyer. 635—646.

Anemoninblei: Überführung in Anemoninsäure. H. Meyer. 644.

Anemoninester: Fähigkeit desselben verschiedene Verseifungsproducte zu liefern. Erklärung hiefür aus der Constitutionsformel des Anemonins. H. Meyer. 643—644.

Anemoninsäure: Entstehung derselben aus Dimethylanemonin und aus Anemoninblei. Eig., Zus. Const. H. Meyer. 643—646.

Anemonolsäure: Enstehung durch Reduction des Anemonins durch ihren Ester, das »Hydroanemonin« hindurch. Darstellung des reinen Körpers. Eig., Zus., Molarg., Verh., Const., Details; Fehlen einer Carbonylgruppe, Überführung in das Silbersalz, in Dimethylanemonolsäure, Constitution der Verbindung. Beziehungen zum Anemonin und der Anemoninsäure. H. Meyer. 635ff.

Anfangsdruck bei Dampfdichtebestimmungen, die in möglichst vollkommenem Vacuum vorgenommen werden (ca. 2—2 *mm*). Anführung einer Anzahl solcher Bestimmungen. O. Bleier und L. Kohn. 909 bis 925.

Anhydrid der Bernsteinsäure: siehe Bernsteinsäureanhydrid.

— der Orthobenzhydrylbenzoësäure: siehe Oxyphenylphtalid.

Anhydride unsymmetrischer Dicarbonsäuren. Verhalten bei der Veresterung. Wirkung der verschiedenen Esterificirungsmethoden. Zusammenhang zwischen Esterbildung und Stärke (elektrolyt. Dissociirbarkeit) des Carboxyls. Versuche an der Camphersäure. R. Wegscheider. 685 bis 697.

Versuche an der Chinolin- und Cinchomeronsäure. A. Kirpal. 766—778.

Anilbrenztraubensäure: Hypothetisches Zwischenproduct bei der Bildung des Körpers $C_{22}H_{18}N_2O$ (Döbner's Substanz) aus Brenztraubensäure und Benzylidenanilin. K. Garzarolli-Thurnlackh. 486.

Anilide der 4-Valeriansäuren: Versuch, dieselben zur Erkennung der Isomeren zu benützen. Darst., Eig., Reinig., Verh. derselben. J. Billitzer. 667.

Anilin als Heizdampf für die Dampfdichtebestimmungen unter vermindertem Drucke. Siedetemperatur. In Rechnung zu ziehende »Mitteltemperatur», »Constante« des Anilins für den ersten Apparat in Millimeter Hg; des Vacuum-Apparates« in Paraffinöl. Constanten eines beliebigen Apparates. Berechnung derselben. Belegbestimmungen im Anilin. O. Bleier und L. Kohn. 522, 917.

— Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke

im siedenden Amylbenzoat, Anilin, Xylol, Toluol und Wasser, ferner nach einer Modification des Verfahrens unter möglichst vollständigem Vacuum im Dampfe des Xylols und Wassers. O. Bleier und L. Kohn. 531, 533, 534, 536, 538, 919, 922.

α-Anil-γ-Oxyphenylbuttersäure: Zwischenproduct bei der Einwirkung von Brenztraubensäure auf Benzylidenanilin. K. Garzarolli-Thurnlackh. 486.

Annäherung der Wasserstoffatome an die Carboxylgruppe gesättigter Fettsäuren begünstigt die Leitfähigkeit derselben (vergrössert ihre Affinität). J. Billitzer. 678.

Anthracit: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 378.

Antimon: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 374, 379.

Antimontrioxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 808.

Apocinchonin (Hesse): Identisch mit dem Allocinchonin (Lippmann und Fleissner). Zd. H. Skraup. 572.

Apoisocinchonin (Hesse): Identisch mit dem Allocinchonin (Lippmann und Fleissner). Zd. H. Skraup. 572.

Apparat zur volumenometrischen Bestimmung des specifischen Gewichtes von Substanzen in Pulverform. St. Meyer. 794.

— zur Bestimmung der Dampfdichte aller überhaupt nur vergasbaren Substanzen bei beliebigem Drucke auf Grund der Messung der Druckerhöhung, die die Substanz in einem abgesperrten, beliebig evacuirten Raume vergast hervorbringt. Beschreibung des Apparates und seiner Theile, des Heizmantels, der evacuirten Birne, des Verbindungsrohres und des Quecksilbermanometers. Zusammenstellung und Vorzüge des Apparates, genaue Beschreibung der Handhabung desselben. Einführung des Begriffes der »Constanten des Apparates«. Dimensionen dieses Apparates als Muster. Beweis der Zweckmässigkeit des Apparates durch Anführung einer sehr grossen Anzahl mit demselben ausgeführten Belegbestimmungen. O. Bleier und L. Kohn. 505—538.

— modificirter, welcher Bestimmungen bei möglichst vollkommenem Vacuum gestattet. Beschreibung desselben. Ersatz des Quecksilbermanometers durch ein mit Paraffinöl gefülltes Differentialmanometer, das zwischen der Heizbirne und einem Vacuumreservoir eingeschaltet ist. Handhabung des Apparates bei Ausführung der Bestimmungen, Vortheile und erhöhte Zweckmässigkeit desselben. Nachweis, dass mit demselben genaue und schnelle Bestimmungen bis 200° unter dem Siedepunkte der Substanzen möglich sind. »Constanten« dieses Apparates. Belegbestimmungen in grosser Zahl. O. Bleier und L. Kohn. 909—925.

Argandbrenner: Montirung, um einen solchen als Lichtquelle zu absorptionsspectroskopischen Untersuchungen verwendbar zu machen. A. Nabl. 273.

Arsentrioxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 805.

Arsentrisulfid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 802, 805.

Atomgruppirung: Zusammenstellung jener Atomgruppirungen, welche die Austauschbarkeit von Methylenwasserstoffen verursachen. Nachweis, dass es neben »entocarbonylen« Methylengruppen auch »exocarbonyle« gibt, die die gleiche Reactionsfähigkeit zeigen. Ansicht, dass eine zwischen einer Carbonyl- und einer Äthylengruppe gelegene Methylengruppe dieselbe Ersetzbarkeit besitzt, wie die zwischen 2 Carbonylen befindliche. Daraus folgende Speculationen über die negative Natur der ungesättigten Radicale. Zusammenstellung aller Thatsachen, die für die besagte Fähigkeit der obbezeichneten Atomgruppirung sprechen. Stricter Nachweis dieser Ansicht durch das Studium des diese Atomgruppirung enthaltenden Glutakonsäureesters. F. Henrich. 539—569.

Atomvolumen des Yttriums, Zirkoniums und Erbiums: Bestimmung desselben, Rückschluss auf die Stellung dieser Elemente im periodischen Systeme. St. Meyer. 793.

Aufspaltung des Lactonringes von Pseudosäuren bei der Titration als zeitliches Neutralisationsphänomen zu beobachten. H. L. Fulda. 702—715.

Aurichlorid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 812.

Aussenraum des Apparates, der zur Bestimmung der Dampfdichte unter beliebig vermindertem Drucke dient. Verhältniss des Volumens dieses Aussenraumes zu dem des Heizraumes. Abgrenzung der beiden Volumina. Einfluss des Verhältnisses auf das Princip und die Genauigkeit der Methode. O. Bleier und L. Kohn. 505—525, 909—917.

Austauschbarkeit der Wasserstoffatome in entocarbonylen Methylengruppen, die, sei es in Ketten, sei es auch in Ringen, sich befinden; auch wenn die Atomgruppirung sich erst durch Umlagerung aus anderen Formen bildet. Austauschbarkeit aber, auch von Wasserstoffatomen in »exocarbonylen« Methylengruppen (in Ketten oder Ringen), wenn sich neben der Methylengruppe eine doppelte Bindung befindet, indem die Alkylengruppe dieselbe negative Natur wie die Carbonylgruppe besitzt und die benachbarten Wasserstoffatome gleicherweise zum Austausch befähigt. Austauschbarkeit solcher Wasserstoffatome gegen Metalle, gegen Radicale, gegen die Isonitroso-, gegen die Diazoniumgruppe sowie gegen grössere organische Complexe im Wege der Condensation. Insbesondere experimentelles Material für die Austauschbarkeit der Wasserstoffatome des Glutakonsäureesters. F. Henrich. 539—569.

Azimethylen (Bisisopropyl): siehe Bisisopropylazimethylen.

B.

Baroskop von Bodländer: Apparat für die absolute Messung von austretenden Gasvolumen, nothwendig für die Übertragung des V. Meyer'schen Principes der Dampfdichtebestimmung ins Vacuum, unnöthig bei Anwendung des Principes der Dampfdruckmessung. O. Bleier und L. Kohn. 506.

Baryumhydroxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 809.
Baryumoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 809.
Baryum-Radiumcarbonat: siehe Radium-Baryumcarbonat.
Baryumsalze: Magnetisirungszahl mehrerer, und zwar des Fluorides, Chlorides, Bromides und Jodides. St. Meyer. 809.
— der Isocapronsäure (Methyl-2-Pentansäure-5), Darst., Reinig., Eig., Zus. Krystallwasserbestimmung bei verschiedenen Temperaturen. Nachweis, dass 4 verschiedene Salze existiren, die sich durch Wassergehalt in Folge dessen durch ihre Löslichkeit unterscheiden. Demnach setzt sich die Löslichkeitscurve des isocapronsauren Baryums zwischen 0° und 80° aus 4 Theilstücken zusammen. F. Ornstein. 664—665.
— der Phenyloxypivalinsäure. Darst., Eig., Zus. M. J. Stritar. 631—632.
Baryumsulfid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 802, 809.
Base (A), aus den Mutterlaugen des Pseudocinchoninchlorhydrates: Identisch mit Allocinchonin und Apoisocinchonin F. v. Arlt. 437 f.
— (B), aus den Mutterlaugen des rohen Pseudocinchonins: Identisch mit ∂-Cinchonin (Jungfleisch und Léger. V. Cordier). F. v. Arlt. 439 f.
Beckmann'sche Umlagerung: siehe Umlagerung, Beckmann'sche.
Benzaldehyd: Abspaltung desselben aus Benzylidenanilin bei der Einwirkung von Brenztraubensäureester auf dasselbe. K. Garzarolli-Thurnlackh. 482.
— Condensation mit Phenylaceton durch Salzsäure zum Chlorbenzylbenzylmethylketon, dessen Zersetzungsproducte studirt werden, mit Dibenzylketon zum Chlorbenzyldibenzylketon (durch Salzsäuregas), dessen Zersetzungsproducte studirt werden, ferner Condensation mittels Kalilauge zu einem Körper $C_{29}H_{26}O_3$ vom Fp. 144 (= Tetraphenyl [1, 2, 4, 5], Pentanon-3-diol 1, 5) und einem Körper $C_{22}H_{20}O_2$ vom Fp. 97 (= Triphenyl-[1, 2, 4]-Butanon-3-ol-1). Wiederentstehung von Benzaldehyd aus diesen Körpern durch Zersetzung unter Abspaltung von Dibenzylketon. Quantitativer Nachweis des abgespaltenen Benzaldehydes durch das Benzaldehydhydrazon. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 734—753.
— Condensation mit Isobutyraldehyd im Verhältnisse 1 : 2 durch Pottaschelösung, wie auch durch festes Kali zu einem aldolartigen Producte $C_{15}H_{22}O_3$. M. J. Stritar. 617—620.
— Condensation mit Glutakonsäureester bei Gegenwart von Natriumalkoholat zu verschiedenen noch nicht charakterisirten Condensationsproducten. F. Henrich. 548, 568.
Benzaldehydhydrazon: Zur quantitativen Bestimmung von abgespaltenem Benzaldehyd dienend. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 750.
Benzaldiphenylmaleïd: Verhalten gegen Ammoniak. Entstehung des Amides und daraus des Benzaldiphenylmaleïnidins. H. Meyer. 724—725.
Benzaldiphenylmaleïnidin: Entstehung aus Benzaldiphenylmaleïd und aus dessen Amid durch Digestion mit alkoholischem Ammoniak. H. Meyer. 724—725.

Benzalphenylhydrazid: siehe Phenylhydrazon des Benzaldehydes.

Benzalphtalid: Zusammenhang der tief dunkelrothen Färbung desselben in alkalischer Lösung mit der Constitution. H. Meyer. 342.

Benzilumlagerung: Annahme einer intramolecularen Umlagerung nach dem Schema derselben beim Übergang alkalischer Phenolphtaleinlösung in ungefärbte. H. Meyer. 344.

Benzoësäure: Entstehung durch Oxydation des Körpers $C_{15}H_{22}O_3$. M. J. Stritar. 629.

Benzoësäureanhydrid: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter möglichst absolutem Vacuum im Anilindampfe. O. Bleier und L. Kohn. 925.

Benzol: Condensation mit Chinolinsäure und Cinchomeronsäureanhydrid zu β-Benzoylpicolinsäure, respective γ-Benzoylnicotinsäure. H. L. Fulda. 762—765.

— als Heizdampf für die Dampfdichtebestimmungen unter beliebig vermindertem Drucke. Siedetemperatur, »Mitteltemperatur«, Benzol-»Constante« des ersten Apparates in Millimeter Hg; Constanten eines beliebigen Apparates, Berechnung derselben aus den angegebenen. O. Bleier und L. Kohn 527 ff., 917.

— Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im Wasserdampfe und Xyloldampfe. O. Bleier und L. Kohn. 530, 534.

Benzolphtalimidin: Entstehung aus Desoxybenzoinsäureamid durch Wasserabspaltung, respective aus Benzylidenphtalid durch Digestion mit Ammoniak. H. Meyer. 723.

Benzophenon: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode bei möglichst vollständigem Vacuum im Xyloldampfe. O. Bleier und L. Kohn. 923.

o-**Benzoylbenzoësäure** entsteht durch Oxydation α-phenylirter Naphtalinderivate, z. B. des Phenylnaphthalins, der α-Phenyltetrahydro-β-Naphtoësäure u. s. f. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 738.

Benzoylderivat des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins: Darst., Eig., Zus. A. Franke. 864.

Benzoyllariciresinol: Aus Lariciresinol nach Schotten-Baumann und nach Einhorn-Hollandt, nicht krystallisirt. M. Bamberger und A. Landsiedl. 658.

β-Benzoylpicolinsäure: Entstehung durch Condensation von Chinolinsäure mit Benzol. Überführung durch Kohlensäureabspaltung in β-Phenylpyridylketon, das bei der Oxydation Nicotinsäure liefert. Daraus Schluss auf die Constitution der Verbindung. H. L. Fulda 762—765.

β-Benzoylisonicotinsäure: Nachweis, dass diese Formel dem Condensationsproducte von Cinchomeronsäureanhydrid mit Benzol nicht zukommt, weil das aus der Ketonsäure durch Kohlensäureabspaltung sich bildende Phenylpyridylketon nicht identisch ist mit β-Phenylpyridylketon und bei der Oxydation nicht Nicotinsäure liefert. H. L. Fulda 762—765.

γ-Benzoylnicotinsäure: Entst. durch Condensation von Cinchomeronsäureanhydrid mit Benzol, Überführung durch Kohlensäureabspaltung in ein Keton, welches nicht identisch mit dem aus β-Benzoylpicolinsäure erhältlichen β-Phenylpyridylketon ist, insoferne es sich anders verhält, andere Oxime liefert und bei der Oxydation nicht Nicotinsäure, sondern Isonicotinsäure liefert. Aus diesen Ergebnissen Schluss auf die Constitution der untersuchten Benzoylpyridincarbonsäure. H. L. Fulda. 762—765.

Benzoylpyridincarbonsäuren: Zur Kenntniss und Unterscheidung der aus Benzol durch Condensation mit Chinolinsäure-, respective Cinchomeronsäureanhydrid gewonnenen. Nachweis, dass der ersteren Ketosäure die Constitution einer β-Benzoylpicolinsäure, der zweiten die einer γ-Benzoylnicotinsäure (nicht, wie früher geglaubt, eines β-Benzoylisonicotinsäure) zukommt. Führung des Beweises durch Untersuchung des aus diesen Säuren durch Kohlensäureabspaltung entstehenden Phenylpyridylketons und der Oxydationsproducte dieses letzteren. H. L. Fulda. 762—765.

Benzylalkohol: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Xylol, ferner nach einer Modification des Verfahrens unter möglichst vollkommenem Vacuum im Wasserdampfe. O. Bleier und L. Kohn. 535, 919.

Benzylchlorid: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Xylol und Wasser. O. Bleier und L. Kohn. 531. 534.

Benzylidenanilin: Einwirkung desselben auf Brenztraubensäure, respective Brenztraubenäthylester. Bildung eines Körpers $C_{22}H_{18}N_2O$ als Hauptproduct und eines Körpers $C_{16}H_{13}NO_2$ in untergeordneter Menge und nur unter bestimmten Bedingungen. K. Garzarolli-Thurnlackh. 480—487.

Benzylidenphtalid: Verhalten gegen Ammoniak. Übergang in Desoxybenzoïnsäureamid, welches selbst leicht Wasser verliert unter Bildung von Benzalphtalimidin. H. Meyer. 723.

Benzylphenylisocrotonsäure: Übergang unter Ringschluss mit Brom-Chloroform in Tetrahydronaphthalin-1-phenyl-2-Brom-3-Carbonsäure (α-Phenylbromtetrahydronaphtoësäure) durch Kochen mit Eisessig-Schwefelsäure in α-Tetrahydronaphthalin-1-phenyl-3-Carbonsäure (α-Phenyltetrahydro-β-Naphtoësäure). Ein Beispiel für leichte Ringschliessungen unter Bildung von Naphthalinderivaten. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 737.

Bergkrystall: Versuch der Herstellung des Amethystspectrums durch Tauchen eines Bergkrystalls in Rhodaneisen. A. Nabl. 275—276.

Bernsteinsäure: Oxydationsproduct des Anemonins, für die Constitutionsbestimmung von Wichtigkeit. H. Meyer. 643.

Bernsteinsäureanhydrid: Condensation desselben mit Pyrogallol 1. durch Schwefelsäure (Bildung mehrerer, wenig charakterisirter Farbstoffe). 2. durch Chlorzink (Bildung von Pyrogallolsuccinëin und von Digallacyl). G. v. Georgievics. 450—460.

Beryllium: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 372.

Berylliumhydroxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 799.

Berylliumoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 799.

Berylliumsalze: Magnetisirungszahl mehrerer, und zwar des Chlorids, Carbonats, Sulfats. St. Meyer. 799.

Bestandtheile färbende des Amethysten und des Citrins: Auffindung von Eisenoxyd im Citrin, von Eisenrhodanid im Amethyst auf spectroskopischem Wege. Überführung des Eisenrhodanids durch Glühen in Eisenoxyd, somit des Amethysten in Citrin. Neben dem spectralanalytischen noch anderweitiger Nachweis dieser Bestandtheile. Erklärung des Entstehens dieser gefärbten Quarze. A. Nabl. 272—280.

Bestimmung des Molekelgewichtes aller überhaupt nur vergasbaren Körper mit Hilfe eines Dampfdichteverfahrens, das unter beliebiger Luftverdünnung anzuwenden ist und auf der Messung der Druckerhöhung beruht, die die abgewogene Menge Substanz in einem abgesperrten Volumen hervorbringt. Diese Druckerhöhung wird in Verhältniss gesetzt zu der molekularen »Constanten«, d. h. jener Druckerhöhung, die das Molekulargewicht jeglicher Substanz unter diesen Bedingungen (bei dieser Temperatur) in dem Apparat hervorbringt. Darauf gegründete Berechnung des Molekulargewichtes. Theorie dieser Bestimmung. Historisches; Apparat, Beschreibung desselben und des einzuhaltenden Verfahrens. Details, Grenzen und Genauigkeit der Bestimmung. Anführung einer grossen Anzahl von Belegbestimmungen, die die vollendete Zweckmässigkeit des Verfahrens beweisen. Modification des Verfahrens zur Bestimmung der Dampfdichte bei möglichst vollkommenem Vacuum. Bei gleichem Princip und gleicher Ausführungsweise Änderungen an dem Apparate, welche denselben zweckmässiger gestalten. Ausführung einer grossen Anzahl von Belegbestimmung mit Hilfe dieses Verfahrens. O. Bleier und L. Kohn. 505—538, 909—925.

Bihydrobiphenylketopyrol (von Schiff): Bildung desselben bei der Einwirkung von Brenztraubensäure auf Benzylidenanilin in geringer Menge neben 1-Phenyl-3-Anil-4-Keto-N-Phenyl-pyrollidin (Döbner's Substanz); Eig., Zus., Constitution. K. Garzarolli-Thurnlackh. 480—487.

Bilirubin: Einwirkung des Jods auf dasselbe. Entstehung von Oxydationsproducten, nicht von Substitutionsproducten wie bei der Einwirkung von Brom. Identificirung dieser Oxydationsproducte mit den Producten der Einwirkung von Salpetersäure etc. Überführung des Bilirubins durch Hübl'sche Jodlösung in Biliverdin und Bilixanthin. Quantitative Verfolgung dieser Reaction. Auf diese Oxydationsmethode gegründetes Verfahren der quantitativen Bestimmung der Gallenfarbstoffe im ikterischen Harn. A. Jolles. 282—306.

Biliverdin: Entstehung bei der Oxydation des Bilirubins mit Salpeter und salpetriger Säure. Entstehung auch bei der Oxydation des Bilirubins durch Jod (nicht durch Brom). Darstellung des Biliverdins aus Bilirubin durch Hübl'sche Jodlösung. Aufarbeitung des Reactionsproductes, Reinig., Eig., Zus. Identificirung mit auf anderen Wegen gewonnenem Biliverdin; auf diese Reaction gegründete quantitative Bestimmung der Gallenfarbstoffe im Harne. A. Jolles. 282—306.

Bilixanthin: Oxydationsproduct des Bilirubins bei energischer Oxydation (vielleicht identisch mit dem Choletelin von Maly). Entstehung aus Bilirubin durch Einwirkung von Salpetersäure, auch von Jod (nicht Brom). Entstehung auch aus Biliverdin durch weitere Oxydation mit Jod. Darstellung aus Bilirubin durch überschüssige Hübl'sche Jodlösung; Aufarbeitung des Reactionsproductes, Reinig., Eig., Zus. der Verbindung. Verwandtschaft mit dem Uroxanthin. A. Jolles. 282—299.

Bindungswechsel der Phenole: Dadurch bewirkte Entstehung von sowohl »entocarbonylen« als auch von »exocarbonylen«, aber neben ungesättigten Bindungen stehenden Methylengruppen erklärt die Resultate, die bei der Äthylirung der Phenole und bei der Nitrosirung erhalten werden. F. Henrich. 539—550.

— bei Homologen des Phloroglucins. R. Reisch. 488—503.

Binitrat des Cinchonins: Aus Cinchoninsulfat und Baryumnitrat, Darst., Eig., Einwirkung von Salpetersäure auf dasselbe. Zd. H. Skraup. 615.

Birne für Dampfdichtebestimmungen unter beliebigem Drucke; Grösse, Dimensionen, Verbindung mit dem Kopfstücke und dem Ableitungsrohr, Theilung in einen geheizten und ungeheizten Theil. Form, Grösse und Dimensionen der Birnen für die Modification des Verfahrens der Dampfdichtebestimmung bei möglichst vollkommenem Vacuum. Vergrösserung des Heizraumes, Verbindung mit Kopfstück, Differentialmanometer und Vacuumreservoir. O. Bleier und L. Kohn. 505—528, 909—918.

Bisäthylazimethylen: Darstellung desselben aus Propionaldehyd, Hydrazinsulfat und Soda, Eig., Molekulargewicht; Spaltung desselben in seine Componenten durch conc. Salzsäure in der Kälte. A. Franke. 873.

— Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Toluol. O. Bleier und L. Kohn. 532.

Bis-*n*-Amylazimethylen: Darstellung desselben aus *n*-Capronaldehyd, Hydrazinsulfat und Soda, Eig., Molekulargewicht, Verhalten zu conc. Salzsäure in der Kälte. A. Franke. 875.

— Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Anilin. O. Bleier und L. Kohn. 537.

Bisdiäthylazimethylen: Einwirkung von conc. Salzsäure in der Kälte auf dasselbe; glatte Spaltung in Diäthylketon und Hydrazinchlorhydrat. A. Franke. 872.

Bisdimethylazimethylen: Einwirkung von conc. Salzsäure in der Kälte auf dasselbe; glatte Spaltung in Aceton und Hydrazinbichlorhydrat. A. Franke. 872.

Bisisopropylazimethylen: Darstellung desselben aus Hydrazinhydrat und Isobutyraldehyd, Umlagerung in ein Pyrazolinderivat (4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin). A. Franke. 847—875.

— Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im Toluoldampfe. O. Bleier und L. Kohn. 532.

Bittermandelöl: siehe Benzaldehyd.

Bittersalz: siehe Magnesiumsulfat.

Bleioxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 813.

Bleisalze: Magnetisirungszahl mehrerer, und zwar des Fluorides, Chlorides, Bromides und Jodides. St. Meyer. 814.

Bleisalz der Glykolsäure: Zur Aufarbeitung von glycolsaurem Kalium auf Glykolsäure. L. Kohn. 905—906.

Bleisuperoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 813.

Bleizucker: Reaction mit Pikolinsäure, Nicotinsäure, Isonicotinsäure, Chinolinsäure-β-Methylester, Cinchomeronsäure - monomethylester. A. Kirpal. 769, 777.

Bodensalze: Bestimmung des Krystallwassergehaltes von Bodensalzen nach erfolgtem Schütteln bei bestimmten Temperaturen. F. Ornstein. 662.

Bor: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 372.

Boraluminium (B_4Al_2)?: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 800.

Borhydroxyd (Borsäure): Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 800.

Borstickstoff: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 800.

Bortrioxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 800.

Brasileïn: Kritik der von anderen Autoren dem Brasileïn zugetheilten Constitutionsformeln. Frage nach der Chinonnatur des Körpers, nach Acetylderivaten und Reductionsproducten. J. Herzig. 461—464.

Brasileïnäther: Beziehungen zu den Dehydrobrasilinäthern. J. Herzig. 464.

Brasilin: Kritik der von anderen Autoren dem Brasilin zugetheilten Constitutionsformeln. Verhältnis dieser Formeln zu den erwiesenen Thatsachen. Aufsuchung neuer zwingender. J. Herzig. 461—464.

Brenzcatechinrest: Stellung desselben im Brasilinmolekül. J. Herzig. 462.

Brenztraubensäure: Einwirkung derselben auf Malonsäure unter Bildung von Itaconsäure. K. Garzarolli-Thurnlackh. 467—479.

— Einwirkung derselben auf Benzylidenanilin, Bildung eines Körpers $C_{22}H_{18}N_2O$ (Döbner) und eines Körpers $C_{16}H_{13}NO_2$ (Schiff). K. Garzarolli-Thurnlackh. 480—487.

— Reagirt mit Malonsäure in der Enolform. K. Garzarolli-Thurnlackh. 479.

— Nichtentstehung durch Oxydation von Isobutylidenaceton. Nachweis und Unterscheidung neben anderen Ketonsäuren. Überführung ins Phenylhydrazon und Schmelzpunkt des letzteren. Nachweis, dass Brenztraubensäure beim Erhitzen für sich kein Kohlenoxyd abspaltet. A. Franke und L. Kohn. 884—891.

— Einwirkung von Cyankalium. L. Kohn. 908.

Brenztraubensäureäthylester: siehe Äthylester der Brenztraubensäure.
Brenztraubensäurehydrazon: siehe Phenylhydrazon der Brenztraubensäure.
Brenztraubensäurephenylhydrazon: siehe Phenylhydrazon der Brenztraubensäure.
Brom: Colorimetrische Bestimmung desselben im Meerwasser. K. Natterer. 8.
— Einwirkung auf Bilirubin. Substitution, nicht Oxydation unter Bildung von Mono- und Tribrombilirubin. A. Jolles. 282—285.
— Verhalten desselben zu einigen ungesättigten Verbindungen. Nichtaddition desselben an gewisse ungesättigte Säuren. H. L. Fulda. 711—712.
— Einwirkung desselben auf 4, 4 - Dimethyl - 5 - Isopropylpyrazolin. A. Franke. 865.
Bromcumalinsäure: Verhalten gegen Ammoniak. Übergang in ein Pyridinderivat. H. Meyer. 726.
Bromsilber: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 807.
Bromwasserstoffsäure: Einwirkung derselben von verschiedener Concentration auf Cinchonin. Quantitative und zeitliche Verfolgung des dadurch bewirkten Reactionsprocesses, Aufstellung des Umwandlungsverhältnisses (i. e. das Verhältnis der Mengen Cinchonins, die in gleicher Zeit in das α-Isocinchonin, respective in das Additionsproduct verwandelt werden). Zd. H. Skraup. 602—606.
— (14fachnorm.). Einwirkung derselben auf α-Isocinchonin, Nachweis, dass α-Isocinchonin Bromwasserstoff viel langsamer addirt, wie Cinchonin, so dass diese secundäre Reaction bei kürzerer Einwirkungsdauer beim Cinchonin zu vernachlässigen ist. Zd. H. Skraup. 607.
Brückensauerstoff: Reaction desselben gegen Ammoniak in den Lactonen. H. Meyer. 718.
Butan-2-on-(3-Methyl-) säure: siehe Isobutyrylameisensäure.
***n*-Buttersäure:** Reinig., Siedepunkt, Eig., Bestimmung der Affinitätsgrösse durch Leitfähigkeitsmessung. Verhältnis der Dissociationsconstanten zur Constitution. J. Billitzer. 670f.
Butyrophenoncarbonsäure: Verhalten derselben der Phtalsäure analog. H. Meyer. 346.

C.

Cadmium: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 379.
Cadmiumoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 807.
Cadmiumsalze: Magnetisirungszahl mehrerer, und zwar des Chlorides, Bromides, Jodides. St. Meyer. 807
Cäsiumalaun, wasserfrei und mit 24 Molecülen Krystallwasser: Magnetisirungszahl derselben. St. Meyer. 809.
Cäsiumchlorid: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 381.
— Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 808.

Calcium: Bestimmung desselben in Grundproben als Oxalat. K. Natterer. 14.
— Bestimmung desselben im Meerwasser. K. Natterer. 9.
Calciumcarbonat: Vorhandensein desselben in einem antiken Wasserleitungskitt. F. Dörner. 266.
Calciumhydroxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 802.
Calciumoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 802.
Calciumsalz der Dichloressigsäure: Aus der durch Zersetzung des Methylpentachloritriketo-*R*-hexylens mit Wasser gewonnenen Dichloressigsäure durch Kochen mit Calciumcarbonat dargestellt. Eig., Zus. M. Schneider. 412.
— des Formaldehydcyanhydrins (Glykolsäurenitrils). Vermuthliche Entstehung desselben durch Addition von Cyancalcium an Formaldehydlösung. Eig., Labilität und Zersetzlichkeit dieses hypothetischen Salzes. Übergang in glykolsauren Kalk. L. Kohn. 907.
— der Glykolsäure. Entstehung durch Einwirkung von Cyankalium und Chlorcalcium auf Formaldehyd. Reindarstellung. L. Kohn. 907.
— der Isobutttersäure aus der durch Oxydation der Isobutyrylameisensäure enstandenen Säure. Krystallwassergehalt. Analyse. Eig. A. Franke und L. Kohn. 889.
— der Isobutyrylameisensäure, und zwar der durch Oxydation aus Isobutylidenaceton, als der synthetisch aus Isobutyrylchlorid erhaltenen Säure, endlich der unter gewöhnlichem Druck erhitzten und überdestillirten Säure. Eig., Zus., Krystallwassergehalt. A. Franke und L. Kohn. 888, 891.
— der Isocapronsäure (Methyl-2-Pentansäure-5). Darst., Eig. Zus. Krystallwasserbestimmung bei verschiedenen Temperaturen. Nachweis, dass drei verschiedene Salze vorhanden sind, die sich durch ihren Wassergehalt — infolge dessen durch ihre Löslichkeit — unterscheiden. Demzufolge setzt sich die Löslichkeitscurve des isocapronsauren Calciums zwischen 0 und 80° aus 3 Theilen zusammen. F. Ornstein. 661—665.
— $C_5H_6CaO_5$: nicht zur Identificirung einer der möglichen isomeren Säuren geeignet. K. Garzarolli-Thurnlackh. 473.
Calciumsalze: Magnetisirungszahl mehrerer, und zwar des Fluorides, Chlorides und Sulfates. St. Meyer. 803.
Campherestersäuren: Systematische Versuche über Entstehung der verschiedenen Campherestersäuren durch Veresterung der Camphersäure nach verschiedenen Methoden. Differenzirung der verschiedenen Estersäuren. Art des Nachweises in den einzelnen Fällen. Theorie der Bildung der verschiedenen Estersäuren nach verschiedenen Esterificirungsmethoden. Experimentale Bestätigung früher aufgestellter Gesetzmässigkeiten. R. Wegscheider. 685—697.
Camphersäure: Historisches über Veresterung der Camphersäure. Neue Versuche. Überführung derselben in den Neutralester, sowie in die beiden Estersäuren (Ortho- und Alloester). Systematische Untersuchung über

Bildung dieser verschiedenen Körper bei Veresterung nach verschiedenen Methoden. Experimentelle Prüfung von Gesetzmässigkeiten, die den Zusammenhang zwischen Veresterung und Stärke des Carboxyls, unsymmetrischer Dicarbonsäuren regeln, an der Camphersäure. R. Wegscheider. 685—697.

Camphersäureallomethylester: Darst., Eig. Verh. desselben. Unterscheidung von der Orthoestersäure. Systematische Versuche über Entstehung des Alloesters durch partielle Verseifung des Neutralesters, durch Esterificirung der Camphersäure durch Alkohol-Schwefelsäure, durch Einwirkung von Jodmethyl auf saures Kaliumcamphorat, durch Einwirkung von Natriumalkylat auf Camphersäureanhydrid. Experimentelle Prüfung früher aufgestellter Theoreme. Siehe auch Alloestersäuren. R. Wegscheider. 685—697.

Camphersäureanhydrid: Einwirkung von Natriummethylat bei Ausschluss von Methylalkohol. Bildung von Ortho- und Alloestersäure. Nachweis der beiden. Bestätigung eines früher ausgesprochenen Theorems. R. Wegscheider. 692—697.

Camphersäureester: Darstellung und Eigenschaften des Camphersäureesters, und zwar des Neutralesters als der Estersäuren (Allo- und Orthoester). Versuche über Differenzirbarkeit der Körper. Systematische Versuche über die Bildung diese Ester aus Camphersäure, Alkohol-Schwefelsäure, wie aus Kaliumcamphorat mit Jodäthyl und endlich aus Camphersäureanhydrid und Natriumäthylat. Experimentelle Prüfung und Bestätigung der aufgestellten, den Zusammenhang zwischen Stärke (elektrolytischer Dissociirbarkeit) und Veresterung der Carboxyle unsymmetrischer Dicarbonsäuren aussprechenden Gesetzmässigkeiten. R. Wegscheider. 685 – 697.

Camphersäureorthomethylester: Darst., Eig., Verh. desselben. Systematische Versuche über Entstehung desselben durch Veresterung der Camphersäure nach verschiedenen Methoden. Siehe auch Orthoestersäuren. R. Wegscheider. 685—697.

Cantharidin: Beziehungen zum Anemonin. Versuch des Nachweises solcher. Ableitung derselben aus den für diese Körper aufgestellten Constitutionsformeln. H. Meyer. 634, 643.

— Verhalten gegen Ammoniak. Übergang in ein Imid: Folgerungen. H. Meyer. 731.

γ-Caprolacton: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung des entsprechenden Oxyamides. H. Meyer. 719.

Capronaldazin: siehe Bis-*n*-Amylazimethylen.

Capronaldehyd: Überführung desselben in Capronaldazin (Bis-*n*-Amylazimethylen). A. Franke. 875.

Capronsäuren: Untersuchung über die Affinitätsgrössen der isomeren Säuren. Bestimmung der Leitfähigkeit in verschiedenen Verdünnungen. Verhältniss der gefundenen Dissociationsconstanten der einzelnen Isomeren.

Aufsuchung einer Beziehung zwischen Constitution und Affinitätsgrösse. Vergleich mit den Resultaten bei Butter- und Valeriansäuren. J. Billitzer. 676—678.

***n*-Capronsäure:** Darst., Reinig. Bestimmung der Affinitätsgrösse durch Messung derselben. Leitfähigkeit. Zusammenhang zwischen Constitution und Dissociationsconstante durch Vergleich derselben mit den Ergebnissen der Messungen bei den isomeren Capronsäuren. J. Billitzer. 675—676.

Carbazol: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode bei möglichst vollständigem Vacuum im siedenden Anilin. O. Bleier und L. Kohn 925.

Carbonate: Bestimmung derselben in Grundproben mittels Salzsäure, Barytwasser und Phenolphtalein. K. Natterer. 11.

Carbone sublimé (H. Moissan): Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 377.

Carbonylgruppen: Elektronegative Natur derselben und Einfluss auf die Reactionsfähigkeit benachbarter Methylengruppen im Verhältniss zu dem analogen Einfluss von Äthylengruppen. F. Henrich. 539—550.

Carboxäthylpseudolutidostyril: Entstehung aus Isodehydracetsäureäther durch kaltes wässeriges Ammon. H. Meyer. 726.

Carboxylgruppe: Eintritt desselben in das Molekül begünstigt innere Wasserabspaltung (Hjelt). H. Meyer. 339.

— unsymmetrischer Dicarbonsäuren. Frage nach der Veresterung der Carboxylgruppen. Zusammenhang mit der elektrolytischen Dissociirbarkeit der Carboxyle. Unterschied in den einzelnen Esterificirungsverfahren. Experimentelles bei der Hemipinsäure und Camphersäure. R. Wegscheider. 685—697.

— Weitere Beleuchtung dieses Zusammenhanges durch Beobachtungen an der Chinolin- und Cinchomeronsäure. A. Kirpal. 766—778.

Caseïn (Hammarsten): Vergleichung desselben mit den beiden Eiweisskörpern, welche aus der Kuhmilch durch aufeinanderfolgendes Aussalzen mit Glaubersalz und Bittersalz gewonnen werden. K. Storch. 843.

Caseïnogen: Ausfällung desselben in nicht unverändertem Zustande durch Sättigung der Kuhmilch mit Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Chlornatrium bei Anwendung jedes dieser Salze für sich. K. Storch. 847.

Cedron (Condensationsproduct des Trimethylphloroglucins): Darstellung desselben aus Trimethylphloroglucin und Eisenchloridlösung. Eig., Zus., Darst. des Methyläthers, Monoacetylderivates, Verh. gegen schmelzendes Ätzkali, gegen Permanganat, gegen Jodwasserstoff und bei der trockenen Destillation mit Zinkstaub. J. Čečelsky. 779—791.

Cer: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 375.

Cercarbonat: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 810.

Cerdioxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 810.

Cerisalze: Magnetisirungszahl mehrerer, und zwar des Chlorides, Carbonates und Sulfates. St. Meyer. 810.

Cetylalkohol: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode bei möglichst absolutem Vacuum im Anilindampfe. O. Bleier und L. Kohn. 925.

Chinoide Formel des Phenolphtaleïns: Nicht beizubehalten. H. Meyer. 339.

Chinolin: Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Drucke nach neuer Methode im siedenden Amylbenzoat und Anilin, ferner nach einer Modification des Verfahrens bei möglichst vollkommenem Vacuum im Dampfe des Xylols, Toluols und Wassers. O. Bleier und L. Kohn. 537, 538, 920, 921, 922.

Chinolinsäure: Condensation mit Benzol zu β-Benzoylpicolinsäure. H. L. Fulda. 763.

— Über die Ester derselben. Esterificirung der Chinolinsäure nach verschiedenen Methoden. Immer Bildung des Chinolinsäure-β-Methylesters, auch bei Anwendung der Methoden, wo Entstehung des α-Esters zu erwarten gewesen wäre. Betrachtungen über die Stärke der Carboxyle in der Chinolinsäure. Vergleich der Chinolinsäure mit der Hemipinsäure und Papaverinsäure. Überführung von Chinolinsäure-Derivaten in Abkömmlinge der Nicotinsäure als Constitutionsbeweis. Verhältniss der Beobachtungen, die an Chinolinsäureestern gemacht wurden zu den für die Esterificirung asymmetrischer Dicarbonsäuren aufgestellten Regelmässigkeiten. Überführung der Chinolinsäure in den β-Äthylester und in das saure Salz. Theoretisches. A. Kirpal. 766—775.

Chinolinsäure-β-Äthylester: Darst. aus Chinolinsäure und Alkohol, Eig., Reinig., Zus., Verh. (Analogie mit dem Methylester), Krystallwassergehalt. Theoretisches. A. Kirpal. 774—775.

Chinolinsäure-α-Methylester: Versuche zur Darstellung dieses Esters nach allen Methoden, die theoretisch zu Alloestersäure führen sollten. Entstehung des β-Esters in allen diesen Fällen. A. Kirpal. 768—774.

Chinolinsäure-β-Methylester: Darst. aus Chinolinsäureanhydrid und Methylalkohol, Reinig., Eig., Zus., Verh. beim Erhitzen (Bildung von Nicotinsäureester). Constitution, Verhalten gegen Reagentien (Analogie mit Pikolinsäure). Betrachtungen über die Affinitätsconstante desselben und den Zusammenhang seiner Bildungsverhältnisse mit der Esterregel von Wegscheider. Entstehung auch in allen Fallen, wo Bildung des α-Esters zu erwarten wäre. Krystallwassergehalt. Theoretisches. A. Kirpal. 767—774.

Chinolinsulfosäure: Verunreinigungsproduct der käuflichen Chinolinsäure; in Essigsäureanhydrid unlöslich. Abscheidg., Reinig., Eig., Zus., Verh. A. Kirpal. 767.

py-**1-Chinolyl-β-Lactamid:** Entstehung aus dem Lacton der *py*-1-Chinolyl-β-Oxypropionsäure durch kaltes wässeriges oder alkoholisches Ammoniak. Verhalten des Lactamids bei der Verseifung. H. Meyer. 730.

py-**1-Chinolyl-β-Oxypropionsäure-β-Lacton.** Verhalten gegen Ammoniak. Bildung des *py*-1-Chinolyl-β-Lactamids. H. Meyer. 730.

Chinon: Bildung von Nitrosophenol bei der Einwirkung von Hydroxylamin. Wichtigkeit dieser Beobachtung für das Tautomerieproblem der Phenole. Versuch einer Erklärung dieser Thatsache. F. Henrich. 539, 550.

Chinonoxim-Identität mit Nitrosophenol. Wichtigkeit für das Tautomerieproblem bei Phenolen. Versuch einer Erklärung dieser Thatsache durch Annahme einer Umlagerung des Phenoles in die secundäre Form und Reaction der zwischen 2 Äthylenbindungen stehenden Methylengruppe. F. Henrich. 539, 550.

Chlor: Bestimmung desselben im Meerwasser nach der Volhard'schen Methode. K. Natterer. 7.

— Einwirkung desselben auf die Homologen des Phloroglucins. M. Schneider. 401—423.

Chlorbaryum: Reactionen mit Pikolinsäure, Nicotinsäure, Isonicotinsäure, Chinolinsäure-β-Methylester und Cinchomeronsäuremonomethylester. A. Kirpal. 769, 777.

Chlorbenzylbenzylmethylketon: Condensationsproduct aus Benzaldehyd und Phenylaceton durch Salzsäuregas. Überführung in das Keton $C_{16}H_{15}O$ von Fp. 53° ([1, 2, 3, 4] Tetrahydro-1-Phenyl β-Naphtenon 3), Überführung in das Oxim dieses letzteren durch Hydroxylaminchlorhydrat in der Wärme, Überführung in das additionelle Oxim $C_{32}H_{31}Cl_2NO_2$ durch salzsaures Hydroxylamin in der Kälte. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 738—741.

Chlorbenzyldibenzylketon: siehe unter Monochlorbenzyldibenzylketon.

Chlorhydrat des Diamidodioxybenzolmonoäthyläthers: Aus Pikrinsäureäthyläther durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Darst., Eig., Zus. E. Kohner. 937.

— des 4, 4-Dimetyl-5-Isopropylpyrazolins: Darst. desselben aus dem Isobutyraldazin durch Umlagerung mit conc. Salzsäure, Eig., Zus. Krystallform, Constitution. A. Franke. 858.

— des Cinchomeronsäuredimethylesters. Darst., Eig., Zus. A. Kirpal. 778.

— der 3-Methoxy-4-Oxy-5-Amidobenzoesäure: Darst. aus dem entsprechenden Nitroproduct durch Zinn und Salzsäure, Eig., Zus., Constitution. W. Vogl. 391.

— neutrales des Pseudocinchonins (=Cinchotins): Eig., Zus. F. v. Arlt. 431.

— des Pyrogallolsuccineins. Darst., Eig., Zus. G. v. Georgievics. 455.

— ($C_8H_{16}N_2HCl$): siehe 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolinchlorhydrat.

Chlorlithium: siehe Lithiumchlorid.

Chlornitrobenzol: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode bei möglichst vollständigem Vacuum im Toluoldampf. O. Bleier und L. Kohn. 421.

***m*-Chlorothonitrophenylmilchsäurelacton:** Verhalten gegen Ammoniak: Bildung eines Oxyamides. H. Meyer. 730.

Chloroform: Einwirkung auf Natriummalonester; Entstehung von Natriumdicarboxylglutakonsäureester und daraus Glutakonsäure. F. Henrich. 551.

Chloroplatinat der 3-Methoxy-4-Oxy-5-Amidobenzoësäure (β-Amidovanillinsäure), Darst., Eig., Zus. W. Vogl. 393.

Chlorsilber: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 807.

Chlorwasserstoff: Dissociationsproduct des Chlorwasserstoffmethyläthers; Einfluss des Überschusses desselben bei den von Friedel ausgeführten Versuchen. Beleuchtung dieses Einflusses an der Hand der für die Dissociation der Gase bei constantem Drucke abgeleiteten Sätze. R. Wegscheider. 320—335.

Chlorwasserstoffmethyläther: Dissociation desselben, betrachtet vom Standpunkte des chemischen Gleichgewichtes bei Gasdissociation. Berechnung der Versuche von Friedel an der Hand der für Gasdissociationen bei constantem Druck abgeleiteten Gesetze; Prüfung der Gesetze des chemischen Gleichgewichtes an den von Friedel erhaltenen Zahlen. Würdigung und Kritik der Friedel'schen Versuche. R. Wegscheider. 320—335.

Chlorwasserstoffsäure: Einwirkung derselben von verschiedener Concentration auf Cinchonin. Quantitative und zeitliche Verfolgung des dadurch bewirkten Umlagerungsprocesses. Aufstellung des »Umwandlungsverhältnisses» (i. e. das Verhältniss der Mengen Cinchonin, die in gleicher Zeit in das α-Isocinchonin, respective in das Additionspoduct verwandelt werden). Zd. H. Skraup. 593—601.

— Einwirkung derselben auf Bisdiäthylazimethylen, glatte Spaltung in Diäthylketon und Hydrazinbichlorhydrat. A. Franke. 872.

— Einwirkung derselben auf Bisäthylazimethylen, Spaltung des letzteren in Propionaldehyd und Hydrazinbichlorhydrat. A. Franke. 874.

— Einwirkung derselben auf Bisdimethylazimethylen; glatte Spaltung des letzteren in Aceton und Hydrazinchlorhydrat. A. Franke. 872.

— concentrirte: Einwirkung derselben auf Bisisopropylazimethylen, Bildung eines Chlorhydrates unter gleichzeitiger Umlagerung des letzteren in ein Pyrazolinderivat. A. Franke. 858.

Choletelin: Endproduct bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Gallenfarbstoffe (Bilirubin) vielleicht identisch mit dem Bilixanthin. A. Jolles. 282—299.

Chromchlorid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 803.

Chromchlorür: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 803.

Chromlack des Pyrogallolsuccineins. G. v. Georgievics. 451.

Chromsäure: Magnetisirungszahl derselben. St. Meyer. 803.

Chromsesquioxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 803.

Cinchomeronsäure: Esterificirung mit Alkohol und Essigsäureanhydrid. Entstehung eines Monomethylesters, der Dimorphie-Erscheinungen aufweist. Theoretische Betrachtungen über die Stärke der Carboxyle in der Cinchomeronsäure. Vergleich der Cinchomeronsäure mit der Chinolinsäure, der Papaverinsäure und Hemipinsäure. Versuch zur Darstellung eines isomeren Monomethylesters. Überführung der Cinchomeronsäure in den Dimethylester. Theoretisches. A. Kirpal. 775—778.

Cinchomeronsäureanhydrid: Condensation mit Benzol zu Benzoylnicotinsäure. H. L. Fulda. 762—765.

Cinchomeronsäuredimethylester: Darstellung durch Einleiten von Salzsäure in eine Suspension von Cinchomeronsäure in Methylalkohol. Salzsaures Salz. Verseifung. Versuch der Überführung in eine Estersäure. A. Kirpal. 777—778.

Cinchomeronsäure-γ-Methylester: Entstehung aus der Cinchomeronsäure, Methylalkohol und Essigsäureanhydrid. Darst., Reinig., Eig., Zus. Schmelzpunktunregelmässigkeiten, Dimorphie; Verhalten beim Erhitzen. Verhalten gegen Reagentien (Analogie mit der Nicotinsäure), daraus Schluss auf die Constitution. Betrachtungen über die Stellung und Stärke der Carboxylgruppe; Leitfähigkeit; Zusammenhang der bezüglichen Verhältnisse mit den für die Esterificirung asymmetrischer Dicarbonsäuren aufgestellten Gesetzmässigkeiten. A. Kirpal. 775—777.

Cinchonigin (Jungfleisch und Léger): Bestimmt ein von Cinchonin verschiedenes chemisches Individuum. Zd. H. Skraup. 572.

Cinchonilin (Jungfleisch und Léger): Bestimmt ein vom Cinchonin verschiedenes chemisches Individuum. Zd. H. Skraup. 572.

β-Cinchonin (Pum): Wahrscheinlich ein Gemenge von Cinchonin und einer neuen, dem Cinchonin isomeren Base. Zd. H. Skraup. 573.

∂-Cinchonin (Jungfleisch und Léger): Bestimmt ein vom Cinchonin verschiedenes chemisches Individuum. Zd. H. Skraup. 572.

ε-Cinchonin (Cordier): Bestimmt ein vom Cinchonin verschiedenes chemisches Individuum. Zd. H. Skraup. 275.

γ-Cinchonin (Pum): Wahrscheinlich ein Gemenge von Cinchonin und einer neuen, dem Cinchonin isomeren Base. Zd. H. Skraup. 573.

Cinchoninbinitrat: siehe Binitrat des Cinchonins.

Cinchoningruppe: Isomerien in derselben. Übersichtliche Zusammenstellung der bis jetzt beschriebenen Isomeren des Cinchonins und Überprüfung derselben auf ihre Existenzberechtigung. Zd. H. Skraup. 571—584.

Cinchonitin (Jungfleisch und Léger): Wahrscheinlich identisch mit Cinchotin. Zd. H. Skraup. 572.

Cinchotin: Identisch mit Pseudocinchonin. F. v. Arlt. 430.

— (Hydrocinchonin): Identisch mit Pseudocinchonin (Hesse). Zd. H. Skraup. 572.

Cinchotindijodhydrat: siehe Dijodhydrat des Cinchotins.

Cinchotinjodhydrat, neutrales: siehe Jodhydrat, neutrales des Cinchotins

Cinchotinmethyljodid (isomer mit Jodmethylcinchotin): Aus dem jodwasserstoffsauren Cinchotinmethyljodid durch Kochen mit Sodalösung. Eig. F. v. Arlt. 435.

— jodwasserstoffsoffsaures: Aus Jodmethyl und jodwasserstoffsaurem Cinchotin. Eig., Zus. F. v. Arlt. 434,

Cinnamylidendimethylcrotonlacton: Verhalten gegen Ammoniak. Übergang in ein Oxysäureamid und aus diesem in ein Imid. H. Meyer. 725.

Citraconanil: Zur Identificirung der Citraconsäure dargestellt. K. Garzarolli-Thurnlackh. 470.

Citraconsäure: Nichtbildung derselben bei der Einwirkung von Malonsäure auf Brenztraubensäure. K. Garzarolli-Thurnlackh. 472.

— Nichtbildung derselben aus Itaconsäure beim Kochen mit Eisessig. K. Garzarolli-Thurnlackh. 471.

Citramalsäure: Bildung derselben bei der Einwirkung von Malonsäure auf Brenztraubensäure. K. Garzarolli-Thurnlackh. 476.

Citramalsaures Zink: siehe Zinksalz $C_5H_6ZnO_5$.

Citrin: Färbender Bestandtheil desselben. Spectralanalytischer Nachweis von Eisenoxyd. Wahrscheinlickeit des Entstehens von Citrin aus Amethyst durch Einfluss höherer Temperaturen, wobei das Rhodaneisen des Amethysten in das Eisenoxyd des Citrins übergeht. Nachbildung dieses Naturvorganges. Theorie der Citrinentstehung. A. Nabl. 272—280.

Cobaltoxyde (Co_2O_3 und Co_3O_4): Magnetisirungszahl derselben. St. Meyer. 804.

Communication verschiedenartige für den Druckausgleich zwischen 2 Systemen verschiedenen Druckes durch ein Differentialmanometer hindurch. Willkürlich mit Wirkung auf das Niveau der Manometerflüssigkeit oder ohne sie. O. Bleier und L. Kohn. 911—913.

Concentrationen numerische: Einführung derselben für die Betrachtung der Dissociation der Gase bei constantem Druck und bei Überschuss eines der Dissociationsproducte. R. Wegscheider. 307, 308.

Codensation, Knoevenagel'sche: Auftreten der äusseren Erscheinungen einer solchen bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Glutakonsäureester bei Gegenwart von Diäthylamin. F. Henrich. 548, 568, 569.

Condensationsproducte von *o*-Aldehydosäuren mit Ketonen. Constitution derselben. Nachweis, dass primär ungesättigte Säuren entstehen, die sich aber bald in Lacton umlagern. Diese Lactone besitzen den Charakter von Pseudosäuren. H. L. Fulda. 699—702.

Coniin: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Druck im Wasserdampf. O. Bleier und L. Kohn. 531.

Constante: Einführung des Begriffes »Constante« als jener Druckerhöhung, die das Milligrammolekül jeglicher Substanz in einem Raum von begrenztem Volumen, der beliebig evacuirt sein kann (dem Dampfdichtebestimmungsapparat) bei bestimmter Temperatur hervorbringt. Berechnung dieser Constanten auf theoretischem Wege und empirische Ermittlung derselben. Eigenschaften, die sich aus der begrifflichen Definition der Constanten ergeben. Gleichheit der »Constanten« gleich grosser Apparate. Die »Constanten« für die einzelnen Temperaturen. Auf diese »Constanten« gegründete Bestimmung der Dampfdichte: Tabellen der Constanten. Vorschriften für die Bestimmung beliebiger Constanten. Genauigkeit derselben. Einfachheit der Berechnung. Mit Hilfe dieser Constanten bestimmte Dampfdichten einer grossen Anzahl von

Verbindungen. Beziehung der Constanten auf Heizflüssigkeiten; Beziehung der Constanten auf eine andere Manometerflüssigkeit, z. B. auf Paraffinöl in einem anderen Apparat. Umrechnung der ersteren Constanten auf diese. Experimentelle Überprüfung der berechneten Constanten. Genauigkeit derselben. Allgemeine Bedeutung der Giltigkeit der angegebenen Constanten. O. Bleier und L. Kohn. 505—528. 909—918.

Constitution des Additionsproductes von Aceton und Isobutyraldehyd (Isobutyrolacetons) als 2-Methyl-Hexan-3-ol-5-on. A. Franke und L. Kohn. 900—902.

— der Äthylirungsproducte des Phloroglucins. F. Henrich. 540—550.

— der Äthylirungsproducte des Resorcins. F. Henrich. 540—543.

— des Anemonins. H. Meyer. 645.

— der Anemonolsäure. H. Meyer. 646.

— der Benzoylpyridincarbonsäure, die durch Condensation von Cinchomeronsäureanhydrid mit Benzol entsteht. H. L. Fulda. 762—765.

— des Brasileïns. Kritik der bezüglichen Meinungen. J. Herzig. 461—464.

— des Brasilins. Kritik der diesbezüglichen Ansichten. J. Herzig. 461—464.

— des Chinolin-β-Methylesters. A. Kirpal. 767—773.

— des Chlorhydrates $C_8H_{16}N_2HCl$ (aus Isobutyraldazin). A. Franke. 853.

— des Cinchomeronsäure-γ-Methylesters. A. Kirpal. 775—776.

— der Condensationsproducte von *o*-Aldehydosäuren mit Ketonen. H. L. Fulda. 698—713.

— des Dichlormethylphloroglucins. M. Schneider. 407.

— des Dichlormethyl-α-Chloräthylketon. M. Schneider. 412.

— des Digallacyls. G. v. Georgievics. 453.

— der Dimethylglutakonsäure. F. Henrich. 560.

— des Dimethyltetrachlortriketo-*R*-hexylens. M. Schneider. 416 f.

— des Dinitrosoresorcins. F. Henrich. 550.

— des 1, 3-Diphenyl-5-*o*-Carboxyphenylpyrazolins. H. L. Fulda. 716.

— der gesättigten Fettsäuren. Zusammenhang zwischen derselben und den (aus Dissociationsconstanten und Inversionsconstanten ermittelten) Affinitätsgrössen. Auffindung einer durch die Stellung der Wasserstoffatome zum Carboxyl der Säure geregelten Beziehung. Experimentelles Material zur Stütze. J. Billitzer. 666—678.

— der Fisetinderivate: Rückblick auf die Erschliessung. J. Herzig. 464—466.

— der Fisetolderivate. Historischer Rückblick auf die Erschliessung. J. Herzig. 464—466.

— des Friedländer'schen Oxims (Phenolphtaleïnoxim). H. Meyer. 339.

— des »Hydroanemonins«. H. Meyer. 630.

— des Iminophenolphtaleïns. H. Meyer. 361.

Constitution des Iretols. E. Kohner. 935.
— des Isobutylidenacetons durch oxydativen Abbau erwiesen als 2-Methyl-Hexen-3-on 5. A. Franke und L. Kohn. 876—895.
— des Isobutyraldazins. A. Franke. 847.
— des Isoindolinderivates aus Oxyphenylphtalid und Paraamidophenol. H. Meyer. 364.
— des Ketons $C_{16}H_{15}O$ vom Fp. 53° erhalten aus dem durch Salzsäure auf Phenylaceton + Benzaldehyd entstehenden Chlorbenzylbenzylmethylketon = (1, 2, 3, 4) Tetrahydro (1-Phenyl-β-Naphtenon (3.). G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 735—741.
— der durch Oxydation des Isobutylidenacetons entstehenden α-Ketosäure als Isobutyrylameisensäure. A. Franke und L. Kohn. 884—889.
— des Körpers $C_{15}H_{22}O_3$. aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd. M. J. Stritar. 620.
— des Körpers $C_{22}H_{18}O$ von Fp. 86° aus Benzaldehyd und Dibenzylketon (1, 2, 3, 4) Tetrahydro-(1, 2)-Diphenyl-β-Naphtenon. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 734—738.
— des Körpers $C_{22}H_{20}O_2$ aus Benzaldehyd und Dibenzylketon = (1, 2, 4) Triphenyl-Butenon-3-ol-1. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer 752—754.
— des Körpers $C_{22}H_{18}N_2O$ (Döbners Substanz) K. Garzarolli-Thurnlackh. 487.
— des Körpers $C_{29}H_{26}O_3$ vom Fp. 144—147° aus Benzaldehyd und Dibenzylketon = Tetraphenyl (1, 2, 4, 5) Pentanon-3-diol (1, 5). G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 746—752.
— des Körpers $C_{32}H_{31}Cl_2NO_2$ als additioneller Verbindung zwischen einem chlorirten Keton und seinem Oxim. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 739—743.
— der Laktone, die durch Condensation von Opiansäure, resp. Phtalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon entstehen. H. L. Fulda. 700—714.
— des 3-Methoxy-4-Acetoxy-5-Nitrobenzonitrils. W. Vogl. 388.
— der 3-Methoxy-4-Oxy-5-Amidobenzoësäure (β-Amidovanillinsäure). W. Vogl. 391.
— des 3-Methoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaldehydes (β-Nitrovanillins). W. Vogl. 383.
— des 3-Methoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaldoxims. W. Vogl. 387.
— der 3-Methoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzöesäure (β-Nitrovanillinsäure). W. Vogl. 389.
— des 3-Methoxy-4-Oxy-Benzoësäure-5-Diazochlorid. W. Vogl. 394.
— des Methylpentachlortriketo-*R*-hexylens. M. Schneider. 407.
— des Monochlorbenzyldibenzylketons aus Benzaldehyd und Dibenzylketon durch Salzsäure. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 745.
— des Monochlordimethylphloroglucins. M. Schneider. 417.
— des Natriumsalzes des Glutakonsäureesters. F. Henrich. 546—547.

Costitution der Nitrosoproducte des Phenols. F. Henrich. 539—550.
— der Oxime des Phtaliddimethylketons u. Phtalidmethylphenylketons. H. L. Fulda. 713—715.
— des Oxypyrazols $C_8H_{14}N_2O$. A. Franke. 851.
— der Oxysäure $C_{15}H_{14}O_3$ aus Dibenzylketon. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 744—745.
— des Pentaäthylphloroglucins. F. Henrich. 540—542, 550.
— des Pentamethylphloroglucinmonomethyläthers. R. Reisch. 496 f.
— des Phenolphtaleins. H. Meyer. 337—368.
— des Phenolphtaleinoxims (Friedländer). H. Meyer. 339.
— der Phenylazoglutakonsäure und Phenylazoglutakonsäuremonoäthyläther. F. Henrich. 548, 556, 568.
— der Phenylpyridylketone, die durch Kohlensäureabspaltung aus den durch Condensation von Benzol mit Chinolinsäure resp. Cinchomeronsäure erhältlichen Ketosäuren entstehen. H. L. Fulda, 762—765.
— des Phloroglucins. F. Henrich. 540—542.
— des Pyrazolinderivates $C_8H_{16}N_2$. A. Franke. 850 f.
— des Pyrogallolsuccineins. G. v. Georgievics. 451 f.
— der Säure $C_{22}H_{20}O_2$ vom Fp. 155° aus Monochlorbenzyldibenzylketon + Kalilauge = Triphenylbuttersäure. G. Goldschmied und G. Knöpfer. 742—746.
— der Säuren (und Pseudosäuren), die durch Condensation von *o*-Aldehydosäuren (Opian-Phtalaldehydsäure) mit Ketonen (Aceton, Acetophenon) entstehen. H. L. Fulda. 700—714.
— der sogenannten chinoiden Tetrabromphenolphtaleinäther. H. Meyer. 365 f.
— des Tetramethylphloroglucinmonomethyläthers. R. Reisch. 498.
— des Triacetyldichlormethylphloroglucins. M. Schneider. 409 f.
— des Triäthylresorcins. F. Henrich. 543—550.
— des Trichlortrimethyltriketo-*R*-hexylens. M. Schneider. 420 f.
Cumalinsäure: Verhalten gegen Ammoniak. Übergang in Oxynicotinsäure. H. Meyer. 726.
Cumarin: Ist selbst gegen Chlorzinkammoniak resistent. H. Meyer. 727.
— Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode bei möglichst vollkommenem Vacuum im Xyloldampf. O. Bleier und L. Kohn. 923.
***o*-Cumarincarbonsäureanhydrid:** Verhalten gegen Ammoniak. Bildung des regulären Amids. H. Meyer. 727.
***o*- und *p*-Cumarsäure** addiren, trotzdem sie ungesättigte Verbindungen sind, kein Brom. H. L. Fulda. 712.
Cupriverbindungen: siehe Kupferoxydverbindungen.
Cuproverbindungen: siehe Kupferoxydulverbindungen.
Curve des Absorptionsspectrums des Citrins, des Amethysten, des Eisenoxyds, endlich des Rhodaneisens in ätherische Lösung. A. Nabl. 272—280.
Cyanammonium: Reaction auf Formaldehyd. Bildung von Methylenamido-

acetonitril erklärt durch eine primäre Anlagerung des Cyanammoniums an den Formaldehyd. L. Kohn. 906.

Cyancalcium: Dargestellt aus Chlorcalcium und Cyankalium. Einwirkung auf Formaldehyd. Vermuthliche Bildung eines additionellen Salzes, das sich in glykolsauren Kalk umsetzt. Versuch zur Verwertung der Reaction behufs einer praktischen Darstellungsweise der Glykolsäure. L. Kohn. 907.

Cyankalium: Einwirkung auf Formaldehyd. Statthaben einer sehr energischen Reaction, als Ergebniss welcher sich Hexamethylentetramin und glykolsaures Kali erweisen. Erklärung dieser Reaction durch Annahme einer intermediären Addition zwischen Cyankalium und Formaldehyd. Einwirkung des Cyankaliums auf andere Fettaldehyde, ferner auf Ketone und Ketonsäuren. L. Kohn. 903—908.

Cyansilber: Einwirkung auf Isobutyrylchlorid bei Wasserbadwärme unter Rückfluss. Entstehung des monomeren und dimolecularen Isobutyrylcyanides. A. Franke und L. Kohn. 886—888.

Cymol: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Anilin, Xylol, Toluol und Wasser, ferner nach einer Modification des Verfahrens bei möglichst vollkommenem Vacuum im Dampfe des Toluols und Wassers. O. Bleier und L. Kohn. 531, 532, 534, 536, 919, 921.

— als Heizdampf für die Dampfdichtebestimmungen unter beliebig vermindertem Druck. Siedetemperatur, Mitteltemperatur, Cymol »Constante« des Apparates in *mm* Hg. Cymol »Constanten« eines beliebigen Apparates zu berechnen aus der angegebenen. O. Bleier und L. Kohn. 522. ff. 917.

D.

Dampfdichte: Neue Methode zur Bestimmung der Dampfdichte aller überhaupt nur vergasbaren Körper unter beliebigem Drucke. Historisches über dieses Problem und kritische Beleuchtung der zur Lösung derselben vorliegenden Versuche. Aufstellung eines neuen Verfahrens, das auf der Messung der Druckerhöhung beruht, die die Substanz in einem abgesperrten, beliebig evacuirten Raume hervorbringt. Berechnung der Dampfdichte durch Vergleich dieser Druckerhöhung mit der molekularen »Constanten«. Beschreibung des für diese Dampfdichtebestimmungen dienenden Apparates, des Verfahrens und seiner Handhabung. Genauigkeit, Einfachheit, Schnelligkeit des Verfahrens. Grenzen desselben. Anführung einer grossen Anzahl von Belegbestimmungen, die die grosse Anwendbarkeit des Verfahrens beweisen. Abänderung des Apparates für den Gebrauch im möglichst vollkommenen Vacuum (—2 *mm*). Bei gleichem Princip und gleicher Ausführungsweise Änderungen, welche gestatten, die Dampfdichte 200° unter dem normalen Siedepunkte der

Substanzen auszuführen. Dies beweisende Belegbestimmungen in grosser Anzahl. O. Bleier und L. Kohn. 505—538, 909—925.

Dampfdichte des Chlorwasserstoffmethyläthers: Beleuchtung der Versuche Friedel's; Würdigung seiner Resultate und Kritik der von ihm erhaltenen Zahlen an der Hand der für die Dissociation der Gase bei constantem Druck und Überschuss eines der Dissociationsproducte abgeleiteten Sätze. R. Wegscheider. 320—335.

— des Phosphorpentachlorids bei Zugabe eines Überschusses von Phosphortrichlorid. (Versuche von Wurtz.) Besprechung derselben, Kritik ihrer Ergebnisse und der aus denselben gezogenen Schlüsse an der Hand einer für die Dissociation der Gase bei constantem Druck und Überschuss eines der Dissociationsproducte aufgestellten Gleichung. Vergleich der sohin berechneten mit den wirklich gefundenen Zahlen. Schlüsse. R. Wegscheider. 314—319.

Dampfdruck einer vergasten Substanz in einem constanten Volumen als Princip der Bestimmung von Dampfdichten für die Luftverdünnung dem Princip der Messung des Dampfvolumens bei constantem Druck weit vorzuziehen. Historisches und Kritik der Versuche, auf Grund dieses Principes zu verfahren. Ausarbeitung einer neuen, auf Messung der Druckerhöhung im constanten Volum unter Einführung der »Constanten«, d. h. des Dampfdruckes der Grammoleküle im Volum beruhenden Methode. Apparat zur Messung dieses Dampfdruckes. Messung dieser Druckerhöhung entweder mit Hilfe eines mit der Verdampfungsbirne verbundenen, auf constanter Höhe einstellbaren absoluten Quecksilbermanometers oder mit Hilfe eines mit Paraffinöl gefüllten, zwischen die Birne und ein Vacuumreservoir eingeschalteten reinen Differentialmanometers (letzterer zur Messung ganz geringer Druckerhöhungen bei Bestimmungen im möglichst vollkommenen Vacuum). Vortheile dieser Messungsmethoden. Näheres über die Art der Messung. O. Bleier und L. Kohn. 505—525, 909—917.

Dampfvolum: Messung desselben bei constantem Druck (Princip der V. Meyer'schen Dampfdichtebestimmungsmethode) für die Luftverdünnung nicht einfach umzugestalten und dem Princip der Messung des Dampfdruckes in constantem Volumen nachzusetzen. O. Bleier und L. Kohn. 505—507.

Dehydrobrasilinäther: Beziehung zu den Brasileïnäthern. J. Herzig. 464.

Desmotropie: siehe Bindungswechsel.

Desoxybenzoin: Ersetzbarkeit nur eines Wasserstoffatomes der Methylengruppe. F. Henrich. 549.

Desoxybenzoïnsäureamid: Entstehung aus Benzylidenphtalid durch Digestion mit alkoholischem Ammoniak bei 100°; Übergang in Benzolphtalimidin durch Wasserabspaltung. H. Meyer. 723.

Diäthyläther des isomeren Lariciresinols. Darst., Eig., Zus. M. Bamberger und A. Landsiedl. 755—761.

Diäthylamin: Zusatz bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Glutakonsäureester bewirkt die äusseren Erscheinungen der Knövenagel'schen Condensationen. F. Henrich. 548, 568—569.

Diäthylanemonin: Entstehung aus Anemoninsäure. H. Meyer. 644.

Diäthylessigsäure: Darstellung durch Malonestersynthese. Reinig., Eig., Zus., Siedepunkt. Bestimmung der Affinitätsgrösse durch Messung der Leitfähigkeit. Zusammenhang zwischen den Dissociacionsconstanten und der Constitution in Beziehung auf die Ergebnisse der Messungen bei den isomeren Capronsäuren. J. Billitzer. 674—676.

Diäthylfisetol: Oxydationsproducte desselben. Schlüsse aus denselben auf die Constitution der Fisetolderivate. J. Herzig. 465—466.

Diäthylketazin: siehe Bisdiäthylazimethylen.

Diäthyllariciresinol: Aus Lariciresinol durch Erwärmen mit Jodäthyl und Kalihydrat. Darst., Eig., Zus., Methoxylbestimmung. M. Bamberger und A. Landsiedl. 657.

Diäthylresorcin: Äthylirungsproduct, vom tertiären Resorcin in gewöhnlicher Weise sich ableitend. F. Henrich. 542.

Dialyse: Anwendung derselben zur Reinigung der aus der Milch durch Glaubersalz (respective Bittersalz) ausgefälltem Eiweisskörper. K. Storch. 837—848.

Diamidodioxybenzoläthyläther: Aus Pikrinsäureäthyläther durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (unter gleichzeitigem Austausch einer Nitrogruppe gegen Hydroxyl). Darst., Eig., Zus., Einwirkung von Wasser (Bildung des Tetraoxybenzoläthyläthers). E. Kohner. 937 f.

Diamidobenzolmethylätherdichlorhydrat: siehe Dichlorhydrat des Diamidodioxybenzolmethyläthers.

Diapocinchonin (Hesse): Im Wesentlichen ein Gemenge von α- und β-Isocinchonin. Zd. H. Skraup. 572.

Diazobenzolchlorid: Darstellung; Einwirkung auf Glutakonsäureester und Natrium. Bildung des Esters der Phenylazoglutakonsäure. F. Henrich. 548, 565—567.

Diazoniumchlorid: siehe Diazobenzolchlorid.

Diazoverbindung der 3-Methoxy-4-Oxybenzoësäure: siehe 3-Methoxy-4-Oxybenzoësäure-5-Diazochlorid.

Dibenzyl-Dibenzylketon: vermag kein Oxim zu bilden. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 751.

Dibenzylketon: Condensation mit Benzaldehyd durch Salzsäure zu Monochlorbenzyldibenzylketon, dessen Zerfallsproducte studirt werden, ferner Condensation durch Kalilauge zu einem Körper $C_{29}H_{26}O_3$ vom Fp. 144° (= [?] Tetraphenyl [1, 2, 4, 5], Pentanon-3-diol 1, 5) und einem Körper $C_{22}H_{20}O_2$ vom Fp. 97° (= [?] Triphenyl-[1, 2, 4]-Butenon-3-ol), Wiederentstehung des Dibenzylketons aus diesen zwei letzteren Körpern unter Abspaltung von Benzaldehyd, Übergang des Dibenzylketons in eine Oxysäure $C_{15}H_{14}O_3$. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 734—754.

Dibromisobutylidenaceton: Entstehung durch Addition von Brom aus Isobutylidenaceton. Quantitativer Verlauf der Reaction. Reinigung und Eig. des Productes, Verhalten. Überführung in das Dioxyisobutylidenaceton durch Kochen mit Wasser. A. Franke und L. Kohn. 882, 895.

Dibromisohexensäure: Zur Identificirung der durch Abbau aus dem Isobutylidenaceton erhaltenen ungesättigten Säure. Darst., Eig., Fp. A. Franke und L. Kohn. 883—884.

Dicarbonsäuren, unsymmetrische: Veresterung derselben, Besprechung älterer und neuer Versuche über die Esterbildung bei der Hemipinsäure und bei der Camphersäure. Aufstellung und experimentelle Prüfung von Gesetzen, die den Zusammenhang zwischen Stärke (elektrolytische Dissociirbarkeit) und Veresterung der Carboxyle regeln. R. Wegscheider. 685 bis 697.

— unsymmetrische, stickstoffhältige: Veresterung derselben (Chinolin und Cinchomeronsäure) und Beleuchtung der gemachten Beobachtungen auf Grund der für die Esterbildung aufgestellten Regelmässigkeiten. A. Kirpal. 766—778.

Dicarboxylglutakonsäureester: Entstehung aus Natriummalonsäureester und Chloroform. Überführung in Glutakonsäure. F. Henrich. 551.

Dichloressigsäure: Bildung derselben beim Zersetzen des Methylpentachlortriketo-*R*-hexylens durch Wasser. M. Schneider. 412.

Dichloressigsaures Calcium: siehe Calciumsalz der Dichloressigsäure.

Dichlorhydrat des Diamidodioxybenzols: Aus Pikrinsäureäthylester durch Reaction mit Zinn und Salzsäure. Darst., Eig., Zus. E. Kohner. 937 f.

— des Diamidodioxybenzolmonomethyläthers: Darstellung desselben aus Pikrinsäuremethyläther durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (unter gleichzeitigem Austausch einer Amidogruppe gegen die Hydroxylgruppe), Überführung desselben in das Iretol durch Kochen mit verdünnter Zinnchlorürlösung. E. Kohner. 926.

Dichlormethylphloroglucin: Aus Methylpentachlortriketo - *R* - hexylen durch Reduction mit Zinnchlorür. Eig., Zus., Triacetylderivat, Constitution. M. Schneider. 407—410.

Dichlormethyl-α-Chloräthylketon: Durch Zersetzen des Methylpentachlortriketo-R-hexylens mit Wasser neben Kohlensäure und Dichloressigsäure erhalten. Eig., Zus., Constitution. M. Schneider. 411 f.

Dichte von Dämpfen: Bestimmung derselben aus der Druckerhöhung, die die Substanz in einem constanten Volumen bei bestimmter Temperatur hervorbringt. Siehe unter Dampfdichte.

Dicinchonin (Hesse): steht möglicherweise zum Cinchonin in gar keiner näheren Beziehung. Zd. H. Skraup. 573.

Didym: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 375.

Didymchlorid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 810.

Differentialmanometer zur Messg. der Druckzunahme, die in einem constanten Volumen durch Vergasen der eingebrachten Substanz erfolgt. Beschrei-

bung des Manometers. Füllung desselben mit Paraffinöl. Verbindg. desselben mit dem Verdampfungsraum und einem Vacuumreservoir zum Zwecke der Dampfdichtebestimmung. Beschreibung der Handhabung dieses Manometers. Vortheile desselben, Zweckmässigkeit, Genauigkeit. Ausschaltung und Einschaltung des Manometers für Messung oder Vernachlässigung von Druckungleichheiten in zwei Systemen. O. Bleier und L. Kohn. 909—916.

Diffusion in der zur Dampfdichtebestimmung benützten Birne zwischen Heizraum und kalten Aussenraum. Theoretisches über diese Diffusion. Unterschied in der Schnelligkeit des Auftretens dieser Diffusion bei dem V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren und dem neuen auf Messung des Dampfdruckes im constanten Volum beruhenden Verfahren. Vermeidung von Diffusionsfehlern durch die Möglichkeit der sofortigen Diagnosticirung der Diffusionsfehlergrenzen. O. Bleier und L. Kohn. 525.

Digallacyl: Neuer Farbstoff aus Pyrogallol und Bernsteinsäureanhydrid. Darst., Eig., Zus., Constitution. G. v. Georgievics. 450.

Digallazylosazon: siehe Osazon des Digallacyls.

Dihydrocornicularsäure: Verhalten derselben der Phtalsäure analog. H. Meyer. 346.

Diisobutyrylcyanid: Entstehung bei der Einwirkung von Cyansilber auf Isobutyrylchlorid unter Rückfluss am Wasserbad. Aufarbeitung des Reactionproductes. Sdp. Überführung des Dicyanides in das monomere (Nitril der Isobutyrylameisensäure) durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure. A. Franke und L. Kohn. 886—887.

Diisoproylketon: Oxydationsproduct des Körpers $C_{10}H_{18}O_4$ (erhalten durch Condensation von Isobutyraldehyd und Glyoxal). E. v. Hornbostel und O. E. Siebner. 836.

— Bildung desselben aus 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Eig., Zus. Identisch mit dem aus isobuttersaurem Kalk, durch trockene Destillation gewonnenen. A. Franke. 868.

— Darst. desselben aus isobuttersaurem Kalk durch trockene Destillation, Identität des so gewonnenen Productes mit dem aus 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin durch Oxydation gewonnenen Ketons. $C_1H_{14}O$. A. Franke. 868.

Dijodhydrat des Cinchotins: Identisch mit Pseudocinchonindijodhydrat. F. v. Arlt. 432.

— des α-Isocinchonins: Sehr geeignet zur Reindarstellung der Base. F. v. Arlt. 445 f.

— des Pseudocinchonins: Darstellung desselben aus dem Chlorhydrat durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, Eig., Zus., Identität mit dem Cinchotindijodhydrat. F. v. Arlt. 432.

Diketoalkohol $C_7H_{12}O_3$: Zwischenproduct bei der Oxydation des Isobutylidenacetons mit alkalischem Permanganat. Versuch der Isolirung des

Körpers. Eig., Verhalten desselben. A. Franke und L. Kohn. 893 bis 895.

Diketohydrindenderivate: Übergang der Phtalide in solche bei der ohne Spaltung des Lactonringes erfolgenden Einwirkung von Alkalien. H. Meyer. 342.

***o*-Diketone,** aromatische: Violette Farbenreaction derselben. H. Meyer. 344.

Dimekonindimethylketon: Condensationsproduct von Opiansäure mit Aceton, von Goldschmiedt dargestellt. Aufhellung der Constitution desselben als Lacton, das aber bei der Bildung aus einer ungesättigten Säure durch Umlagerung entsteht. Nachweis, dass dieses Keton den Charakter einer Pseudosäure hat, indem es bei Titrationen zeitliche Neutralisationsphänomene zeigt. Darstellung von Kalisalz und Ester, der diesem Lacton entsprechenden wahren Säure. Verhalten des Lactons gegen differenzirende Agentien. Zusammenfassung. H. L. Fulda. 698—716.

αDimethyläther des isomeren Lariciresinols: Darst., Eig., Zus. M. Bamberger und A. Landsiedl. 755—761.

— des Monomethylphloroglucins: siehe Monomethylphloroglucindimethyläther.

Dimethyläthylessigsäure: Darst., Reinigung. Bestimmung der Affinitätsgrösse durch Messung der Leitfähigkeit. Zusammenhang zwischen Dissociationsconstante und Constitution in Bezug auf die Ergebnisse der Messungen bei den isomeren Capronsäuren. J. Billitzer. 674—676.

Dimethylanemonin: Überführung in Anemoninsäure, Structur. H. Meyer. 643—644.

Dimethylanemonolsäure: Enstehung aus dem Silbersalz der Anemonolsäure durch Jodmethyl, leichte Verseifbarkeit. H. Meyer. 641—642.

Dimethylbrenztraubensäure: siehe Isobutyrylameisensäure.

Dimethylester der Cinchomeronsäure: siehe Cinchomeronsäuredimethylester.

Dimethylglutakonsäure: Entstehung bei der Einwirkung von 2 Molecülen Jodmethyl auf Glutakonsäure und 2 Atome Natrium. Trennung von einem mitentstehenden Nebenproducte. Abscheidung aus dem Ester, Reinigung, Eig., Zus. Moleculargewicht, Verhalten, Reactionen, Oxydation, Bildung von Dimethylmalonsäure, Constitution. F. Henrich. 547, 558 bis 560.

Dimethylglutakonsäureester: Entstehung bei der Methylirung des Glutakonsäureesters mit Jodmethyl-Natrium neben einem in Toluol unlöslichen Nebenproducte. Überführung in die freie Dimethylglutakonsäure. F. Henrich. 547, 558, 560.

4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin: Aus Bisisopropylazimethylen durch Umlagerung, Darst., Eig., Acetylderivat, Benzoylderivat, Jodäthyladditionsproduct, Chlorhydrat. A. Franke. 847—875.

— Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Xylol. O. Bleier und L. Kohn. 535.

— **-chlorhydrat:** siehe Chlorhydrat des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins.

4, **4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolinjodäthylat:** Darst., Eig., Zus. A. Franke. 864.

— **-jodhydrat:** siehe Jodhydrat des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins

Dimethylketazin: siehe Bisdimethylazimethylen.

Dimethyllariciresinol: Aus dem Lariciresinol durch Erwärmen mit Jodmethyl und Kalihydrat, Eig., Zus., Methoxylbestimmung. M. Bamberger und A. Landsiedl. 656f.

Dimethylmalonsäure: Entstehung durch Oxydation von Dimethylglutakonsäure mit Kaliumpermanganat. Darst., Aufarbeitung, Reinigung, Eig., Zus., Verhalten. Identität mit der aus Malonsäureester-Jodmethyl dargestellten Dimethylmalonsäure. Übergang in Isobuttersäure. F. Henrich. 547, 560—562.

— Oxydationsproduct des Körpers $C_{10}H_{18}O_4$, erhalten durch Condensation von Isobutyraldehyd und Glyoxal. E. v. Hornbostel und O. E. Siebner. 836.

Dimethylphloroglucin: Überführung desselben in das Dimethyltetrachlortriketo-*R*-hexylen durch Einwirkung von Chlor bei Ausschluss von Wasser. M. Schneider. 415 ff.

— Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf dasselbe, Bildung von Hexamethylphloroglucin und von Tetramethylphloroglucin. R. Reisch. 492 f.

Dimethylphloroglucinmonomethyläther: Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf dasselbe; Bildung von Tetramethylphoroglucinmonomethyläther und wahrscheinlich von Pentamethylphoroglucinmonomethyläther (Bindungswechsel). R. Reisch. 497 f.

Dimethyltetrachlortriketo-*R*-hexylen: Aus Dimethylphloroglucin durch Einwirkung von Chlor unter Ausschluss von Wasser, Eig., Zus., Constitution. M. Schneider. 417 f.

Dimorphie des Monomethylesters der Cinchomeronsäure. A. Kirpal. 775 bis 776.

Dinitrosoresorcin: Historisches über Entstehung und Constitution dieser Verbindung. Erklärungsversuche. Beleuchtung vom Standpunkte der Theorie der negativen Natur ungesättigter Radicale und der Reactionsfähigkeit exocarbonyler Methylene, die neben doppelten Bindungen stehen. F. Henrich. 540—550.

1, 3-Dioxybenzole: Fähigkeit derselben, in secundäre Formen sich umzulagern und als solche mit Jodäthyl und mit salpetriger Säure wie die Methylene des Acetessigesters zu reagiren. Erklärung der bei der Äthylirung (Herzig und Zeisel) und bei der Nitrosirung erhaltenen Resultate auf Grund von Ansichten über die negative Natur der Äthylengruppe und der Reactionsfähigkeit auch exocarbonyler Methylene. F. Henrich. 539—550.

Diphenyl: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode im möglichst vollständigen Vacuum im siedenden Toluol und Wasser. O. Bleier und L. Kohn. 920, 921.

Diphenylamin: als Heizdampf bei der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke. »Constante« für diese Temperatur. In Rechnung zu ziehende »Mitteltemperatur«. Constante in Millimeter Hg für den 1. Apparat, Constante in Millimeter Paraffinöl für den »Vacuumapparat«. Constanten für beliebige Apparate. O. Bleier und L. Kohn. 522, 917.

— Dampfdichtebestg. nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Amylbenzoat; nach einer Modification dieser Methode bei möglichst vollkommenem Vacuum im siedenden Anilin und Xylol. O. Bleier und L. Kohn. 538, 923, 925.

1, 3-Diphenyl, 5-Carboxyphenylpyrazolin: Constitution dieser Verbindung, nachgewiesen durch ihr Verhalten. H. L. Fulda. 715—716.

3-Diphenyl-5-Phenylpyrrolon: Entstehung aus Triphenylcrotolacton durch alkoholisches Ammoniak. H. Meyer. 720—721.

Dissociation: Erkennung des Eintretens einer solchen bei den Dampfdichtebestimmungen unter vermindertem Druck. O. Bleier und L. Kohn. 916.

— des Chlorwasserstoffmethyläthers: Betrachtet vom Standpunkte des chemischen Gleichgewichtes bei Gasdissociationen. Beleuchtung der Versuche von Friedel, Würdigung der von ihm erhaltenen Resultates und Kritik seiner Zahlen an der Hand der für die Dissociation der Gase bei constantem Druck abgeleiteten Gesetze. Prüfung derselben. R. Wegscheider. 320—335.

— der Gase bei constantem Druck und bei Überschuss eines der Dissociationsproducte. Aufst. von Gleichungen für den allgemeinen Fall, sowie für den Grenzfall des unendlich grossen Überschusses. Berechnung des Dissociationsgrades. Heranziehung verwickelter Dissociationen und Dissociationen im weiteren Sinne, der Hydrolyse, ferner der Vorgänge in Lösungen u. s. w. Prüfung der abgeleiteten Sätze an dem Falle der Dissociation des Phosphorpentachlorids bei Gegenwart eines Überschusses von Phosphortrichlorid (Versuche von Wurtz). Übereinstimmung der Rechnung mit dem Experiment. R. Wegscheider. 307—319.

— elektrolytische: Als Beispiel für die Dissociation (im weiteren Sinne) bei constantem Druck und bei Überschuss eines der Dissociationsproducte. Gleichgewichtsgleichung hiefür. R. Wegscheider. 313.

Dissociationsconstanten der gesättigten Fettsäuren in verdünnter wässeriger Lösung; bestimmt durch Messung der Leitfähigkeit in verschiedenen Verdünnungen, als Maass für die Affinitätsgrösse derselben. Verhältnis der Dissociationsconstanten der einzelnen Isomeren. Vergleich dieser Constanten mit den aus der Zuckerinversion erhaltenen. Aufsuchung von Beziehungen zwischen Dissociationsconstante und Siedepunkt, ferner Löslichkeit, wie auch spec. Volumen der Säuren. Auffindung eines Zusammenhanges zwischen Dissociationsconstante und Constitution der Säuren, geregelt durch die Stellung der Wasserstoffatome in dem mit

der Carboxylgruppe der Säuren verbundenen Reste. J. Billitzer. 666 bis 678.

Dissociationsconstanten ungesättigter Säuren durchwegs grösser als die gesättigter, daraus Schluss auf die negative Natur doppelter Bindungen. F. Henrich. 544—545.

Dissociationsgrad: Bestimmung desselben bei Gasen, die unter constantem Druck und bei Überschuss eines der Dissociationsproducte dissociiren. Aufstellung von Gleichgewichtsgleichungen, siehe auch Dissociation. R. Wegscheider. 307—319.

Dissociationsproduct: Überschuss eines solchen bei einem dissociirenden Gase bewirkt numerische Änderung des Dissociationsgrades. Gleichungen hiefür und Beispiele. R. Wegscheider. 307—319.

Dissociationswärme des Chlorwasserstoffmethyläthers. Berechnung desselben. R. Wegscheider. 331.

Dissociirbarkeit, elektrolytische: Verschiedenheit derselben bei den Carboxylgruppen unsymmetrischer Dicarbonsäuren, in Zusammenhang stehend mit der Esterificirbarkeit dieser Carboxylgruppen. Aufstellung von diesen Zusammenhang aussprechenden Regeln auf Grund älterer und neuer Versuche. Experimentelles an der Camphersäure. R. Wegscheider. 685—697.

— Experimentelles an der Chinolin- und Cinchomeronsäure. A. Kirpal. 766—778.

Doppelsalze: Magnetisirungszahl mehrerer, und zwar: $La(NO_3)_2+2(NH_4)NO_3$ $Cs_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, $Cs_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3$, $Ce(NO_3)_3 + +2(NH_4)NO_3$, $Nd(NO_3)_3+2(NH_4)NO_3$ und $Nd(NO_3)_3+2(NH_4)NO_3+ +4H_2O$. St. Meyer. 799—811.

Doppelspat, Vierordt'scher zur Beobachtung von Absorptionsspectren. A. Nabl. 273.

Druck, constanter, bei Dissociationen: Untersuchung so verlaufender Reactionen unter dem »Einfluss eines Überschusses von einem der Dissociationsproducte«. Ableitung der hiefür geltenden Gesetze. Prüfung dieser Ableitungen durch Heranziehung entsprechender Beispiele aus dem Gebiete der einfachen und verwickelteren Dissociationen, ferner der Dissociationen im weiteren Sinne und endlich der Lösungen. Kritik der Wurtz'schen Bestimmungen der Dampfdichte des Phosphorpentachlorids. R. Wegscheider. 307—319.

— osmotischer: Änderung desselben bei in verdünnten Lösungen verlaufenden Reactionen, die bei weiterer Verdünnung eine Verschiebung des Gleichgewichtes erfahren. R. Wegscheider. 313—314.

Druckausgleich zwischen zwei Systemen verschiedenen Druckes durch ein Differentialmanometer hindurch entweder mit Wirkung auf das Niveau der Manometerflüssigkeit (Paraffinöl) oder ohne diese nach Belieben durch Stellung eines Hahnes zu veranlassen. O. Bleier und L. Kohn. 911—913.

Druckerhöhung, die das Vergasen einer Substanz in einem abgeschlossenen, beliebig evacuirten Raume hervorbringt, als Maass der Dampfdichte derselben. Beziehung zur »Constanten«, d. h. jener Druckerhöhung, die das Molekelgewicht in Milligrammen in diesem Raume ausüben würde. Aus diesen Beziehungen sich ergebende Methode einer Dampfdichtebestimmung mit Hilfe eines Apparates, in dem diese Druckerhöhung einer abgewogenen Substanzmenge gemessen wird. Abhängigkeit dieser Druckerhöhung von Volum und Temperatur. Vereinfachung und Verallgemeinerung der Verhältnisse durch Bezugnahme auf einen bestimmten Apparat und auf bestimmte Siedetemperaturen von Heizflüssigkeiten: Messung der Druckerhöhung an einem absoluten Quecksilbermanometer bei constanter Einstellung (I. Apparat) oder an einem mit Paraffinöl gefüllten Differentialmanometer, welches die Druckdifferenz der beiden Systeme anzeigen kann, zwischen die es geschaltet ist. O. Bleier und L. Kohn. 505—528, 909—918.

Druckveränderung: siehe Druckerhöhung.

Druckverschiebung an einem zwischen zwei Systemen früher gleichen Druckes eingeschalteteten Differentialmanometer wahrnehmbar gemachte. Genauigkeit und Methodik der Ablesung. O. Bleier und L. Kohn. 912—916.

Druckzunahme: Messung derselben bei constantem Volumen als Princip einer Dampfdichtebestimmung im Vacuum: siehe Druckerhöhung.

E.

Einwage der Substanzen, die der Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Drucke unterzogen werden. Grösse derselben in den verschiedenen Fällen. Abhängigkeit der Einwage von der Siedepunktdifferenz zwischen Heizflüssigkeit und Substanz und von der gewünschten Druckerhöhung. Einwage bei Bestimmung von Constanten. O. Bleier und L. Kohn. 525—526, 909—914.

Eisenchlorid: Reaction gegen Glutakonsäureester. F. Henrich. 556.

— Einwirkung desselben auf Trimethylphloroglucin, Bildung eines Condensationsproductes (Cedron). J. Čečelsky. 779.

— Reaction mit Picolinsäure, Nicotinsäure, Isonicotinsäure, Chinolinsäure-β-Methylester und Cinchomeronsäuremonomethylester. A. Kirpal. 769 777.

Eisenlack des Pyrogallolsuccineins: G. v. Georgievics. 451.

Eisenoxyd: Bestimmung desselben in Grundproben. K. Natterer. 13.

— Auffindung in einem antiken Wasserleitungskitt. F. Dörner. 266.

— Nachweis desselben als färbender Bestandtheil des Citrins sowohl als des gebrannten Amethysten mittels Spectralanalyse. Übergang von Rhodaneisen (blauviolett) in Eisenoxyd (rothgelb) durch Glühen. A. Nabl. 272—280.

Eisenoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 804.

Eisenoxydul: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 804.

Eisenoxydulsulfat, krystallwasserhältiges: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 804.

Eisensesquirhodanid: Absorptionsspectrum desselben in ätherischer Lösung identisch mit dem Absorptionsspectrum des Amethysten. Vermuthung, dass Rhodaneisen der färbende Bestandtheil des Amethysten sei. Verhalten des Rhodaneisens beim Erwärmen auf 180 (Entfärbung unter Krystallwasserverlust) und beim Glühen (Gelbfärbung durch Übergang in Eisenoxyd). Weitere Stützen für die Anwesenheit von Rhodaneisen im Amethyst. A. Nabl. 272—281.

Eisensulfat: Reaction mit Pikolinsäure, Nicotinsäure, Isonicotinsäure, Chinolinsäure-β-Methylester und Cinchomeronsäuremonomethylester. A. Kirpal. 769, 777.

Eisessig: siehe Essigsäure.

Eiweisskörper der Kuhmilch: Abscheidung zweier verschiedener durch aufeinanderfolgendes Aussalzen der Milch mit Glaubersalz (Eiweisskörper *a*) und Magnesiumsulfat (Eiweisskörper *b*). Reindarstg., Analyse und Eig. dieser beiden Substanzen. K. Storch. 837—846.

Elemente: Bestimmung der magnetischen Eigenschaften derselben. St. Meyer. 369—380.

Enddruck bei Dampfdichtebestimmungen, die im möglichst vollkommenen Vacuum vorgenommen werden, übersteigt nicht 3—4 *mm*. Anführung solcher Bestimmungen. O. Bleier und L. Kohn. 909—925.

Enolform der Brenztraubensäure: Annahme derselben zur Erklärung der Bildung von Itaconsäure aus Malonsäure und Brenztraubensäure. K. Garzarolli-Thurnlackh. 477.

Erbium: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 375.

— Bestg. des spec. Gewichtes desselben. St. Meyer. 793.

Erbiumnitrat: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 811.

Erbiumoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer 811.

Ersetzbarkeit: Theoretisches über die Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome in »entocarbonylen Methylengruppen«, die sich, sei es in Ketten, sei es in Ringen, befinden; auch wenn die Atomgruppirung sich erst durch Umlagerung aus anderen Formen bildet; Ersetzbarkeit aber auch von Wasserstoffatomen in »exocarbonylen Methylengruppen« (in Ketten oder Ringen), wenn sich neben der Methylengruppe eine doppelte Bindung befindet, indem die Äthylengruppe dieselbe negative Natur wie die Carbonylgruppe besitzt und die benachbarten Wasserstoffatome gleicherweise zum Ersatz befähigt. Ersetzbarkeit solcher Wasserstoffatome durch Metalle, durch Radikale, durch die Isonitroso-, durch die Diazoniumgruppe, sowie durch grössere organische Complexe im Wege der Condensation. Experimentelles Material für die Ersetzbarkeit der oben beschriebenen Wasserstoffatome durch das

Studium des Glutakonsäureester und der Ersetzbarkeit seiner Methylenwasserstoffatome. F. Henrich. 539—569.

Essigsäure lagert Citraconsäure beim Kochen nicht in Itaconsäure um. K. Garzarolli-Thurnlackh. 471.

— Auftreten als Oxydationsproduct des Isobutylidenacetons neben Isobutyrylameisensäure. Trennung und Nachweis neben derselben als Silber und Calciumsalz. A. Franke und L. Kohn. 889—893.

Essigsäureanhydrid: Nothwendigkeit eines Zusatzes desselben bei Ausführung der Methoxylbestimmung nach Zeisel. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer 743.

Ester der Camphersäure: Theoretisches über Bildung und Experimentelles. R. Wegscheider. 685—697.

— der Chinolin- und Cinchomeronsäure. Theoretisches über Bildung und Experimentelles. A. Kirpal. 766—778.

Esterbildung bei Überschuss von Säure oder Alkohol; ein Beispiel für die Dissociation — im weiteren Sinne — bei constantem Drucke und Überschusse eines der Dissociationsproducte, Gleichgewichtsgleichung für diese Reaction. R. Wegscheider. 313.

— bei unsymmetrischen Dicarbonsäuren. Theoretisches und Versuche an der Hemipinsäure und Camphersäure. R. Wegscheider. 685—697.

— desgleichen an der Chinolin- und Cinchomeronsäure. A. Kirpal. 766 bis 778.

Esterificirung unsymmetrischer Dicarbonsäuren: Aufstellung und Prüfung von Gesetzen, die den Zusammenhang zwischen Bildung saurer Ester und Stärke (elektrolytischer Dissociirbarkeit) des zur Esterbildung herangezogenen Carboxyles regeln. Experimentelles über Hemipinsäure und Camphersäure. R. Wegscheider. 685—697.

— Weitere Beleuchtung dieses Zusammenhanges durch Beobachtungen an der Chinolin- und Cinchomeronsäure. A. Kirpal. 766—778.

Estersäuren: Systematische Versuche über Entstehung von Estersäuren aus asymmetrischen Dicarbonsäuren durch Veresterung der letzteren, sowie durch partielle Verseifung der Neutralester. Aufstellung von Sätzen, welche den Zusammenhang zwischen der Bildung der Estersäuren und der elektrolytischen Dissociirbarkeit des veresterten Carboxyles aussprechen. Experimentelle Prüfung dieser Gesetzmässigkeiten an der Hemipinsäure und an der Camphersäure. R. Wegscheider. 685 bis 697.

— Beleuchtung der Gesetzmässigkeiten und Prüfung derselben bei der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure. A. Kirpal 766—778.

F.

Fallvorrichtung, Biltz'sche Anwendung derselben bei dem Apparate zur Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke. Anbringung derselben

an dem Kopfstücke. Vortheile derselben. Dichtung derselben. Benützung zur Öffnung der Substanzfläschchen. O. Bleier und L. Kohn. 505 bis 514, 909—915.

Farbenänderung des Amethysten beim Glühen von dunkelviolett in goldgelb, Änderung beim Erhitzen auf 180° wieder umkehrbar. A. Nabl. 273—280.

Farbenreaction der aromatischen Diketone. H. Meyer. 344.

Farbenumschlag der Indicatoren bei der Titration und Rücktitration von Pseudosäuren, resp. deren Salzen, die zeitliche Neutralisationsphänomene aufweisen. Farbenumschlag der Substanzen selbst in verschiedenen Lösungen bei den Umlagerungen. H. L. Fulda. 700—709.

Ferrichlorid: Reagens für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe »CO—C(OH)=C«. K. Garzarolli-Thurnlackh. 479.

Ferrioxyd: siehe Eisenoxyd.

Ferrooxyd: siehe Eisenoxydul.

Fett: Ausscheidung desselben aus der Kuhmilch (zugleich mit Albumen, Lactalbumin und Sebelieu's Lactoglobulin) durch Kochen derselben mit Glaubersalzlösung und etwas Hühnereiweiss. K. Storch. 838.

Fettaldehyde: Condensation derselben mit Ketonen. Constitution der hiebei entstehenden Verbindungen. Mechanismus der Reaction: Intermediäre Bildung eines aldolartigen Additionsproductes. A. Franke und L. Kohn. 876—878.

Fettsäuren: Über die Affinitätsgrössen gesättigter Fettsäuren, u. zw. der zwei Buttersäuren, der 4 isomeren Valeriansäuren und 4 Capronsäuren. Messung dieser Affinitätsgrössen durch Bestimmung der Dissociationsconstanten vermittels Leitfähigkeitsversuchen, ferner auch durch Ermittlung des Zuckerinversionsconstanten. Übereinstimmung der auf verschiedenen Wegen gefundenen Constanten. Aufsuchung einer Beziehung zwischen der Affinitätsgrösse und dem Siedepunkte, der Löslichkeit und dem spec. Volumen der Fettsäuren. Haltlosigkeit der scheinbaren Regelmässigkeiten. Aufstellung eines Zusammenhanges zwischen Affinitätsgrössen und Constitution der gesättigten Fettsäuren, die durch die Stellung der Wasserstoffatome in den mit der Carboxylgruppe verbundenen Resten geregelt wird. J. Billitzer. 666—678.

Fisetin: Constitution desselben und Beziehung zu Fisetolderivaten. Geschichtliches. J. Herzig. 464—466.

Fisetolderivate: Historisches über Constitutionsbestimmung derselben. Kritik neuerer Arbeiten und Zusammenstellung der älteren. J. Herzig. 464.

Fisetoldimethyläther: Historisches über Auffindung und Constitutionsbestimmung desselben. Überführung in Hydrazon. Verhältniss zur Constitutionsbestimmung der Fisetinderivate. J. Herzig. 464—466.

Fläschchen zur Einbringung der Substanz bei den Dampfdichtebestimmungen unter beliebigem Drucke. Form derselben. Ermöglichung der Selbstöffnung beim Einfallen in den Verdampfungsraum. Beschreibung. Bewährung bei dem Gebrauche. O. Bleier und L. Kohn. 514, 909—911.

Formaldehyd: Einwirkung von blausauren Salzen auf denselben. Im Allgemeinen: Hypothese der Anlagerung des Cyanmetalls an den Formaldehyd, sowie sich Blausäure selbst an ihn anlagert. In besonderem Falle: Einwirkung von Cyankalium. Bildung von glykolsaurem Kali und Hexamethylentetramin (durch dieses additionelle Zwischenproduct erklärbar). Einwirkung von Cyanammonium: Bildung von Methylenamidoacetonitril (gleichfalls analog zu erklären). Einwirkung von Cyancalcium (Bildung von glykolsaurem Kalk). Versuch der Anwendbarkeit dieser Reactionen einerseits für Gehaltsbestimmungen von Formalinlösungen, anderseits zur synthetischen Darstellung von Glykolsäure. L. Kohn. 903—907.

Formaldehydcyanhydrin und Salze derselben: siehe Glykolsäurenitril.

Formalinlösung: Möglichkeit der Gehaltsbestimmung der Formalinlösung durch Verwerthung der Reaction zwischen Formaldehyd und Cyankalium. L. Kohn. 904—906.

Formamid: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Xylol. O. Bleier und L. Kohn. 535.

G.

Gadoliniumnitrat: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 811.

Gadoliniumoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer 811.

Gallenfarbstoffe: Producte der Einwirkung oxydirender Agentien (Salpetersäure, Halogene) auf dieselben. Quantitative Bestimmung derselben (des Bilirubins) im ikterischen Harn durch Titration des Harnes mit $^{n}/_{10}$ Hübl'scher Jodlösung. Ausarbeitung eines auf die hiebei erfolgende Oxydation des Bilirubins zu Biliverdin gegründeten Verfahrens. Beschreibung und Belegbestimmungen. A. Jolles 282—306.

Gallium: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 380.

Gallus-3-Methyläthersäure: Aus 3-Methoxy-4-Oxy-Benzoesäure-5-Diazochlorid. Eig., Zus. Überführung in Gallussäure durch Jodwasserstoff. W. Vogl. 397.

Gallussäure: Bildung derselben aus dem vom Nitrovanillin sich ableitenden Diazoproduct, beweisend für dessen Constitution. W. Vogl. 398.

Gas, indifferentes: Zuführung eines solchen bei Ausführung von Dampfdichtebestimmungen reactiver Körper unter vermindertem Drucke. Beschreibung. O. Bleier und L. Kohn. 916.

— Dissociation derselben bei constantem Drucke und bei Überschuss eines der Dissociationsproducte. Aufstellung von Gleichungen für den allgemeinen und den Grenzfall des unendlich grossen Überschusses. Berechnung des Dissociationsgrades. Heranziehung verwickelterer Dissociationen und von Dissociationen im weiteren Sinne. Übertragung der abgeleiteten Sätze auf Lösungen. Prüfung der so gewonnenen Gleichgewichtsgleichungen für den Fall des Jodwasserstoffes, der

Kohlensäure, insonders für die Dampfdichtebestimmung des Phosphorpentachlorids bei Gegenwart von Phosphortrichlorid (Versuche von Wurtz). R. Wegscheider. 307—319.

Gasvolumeter von Lunge: Apparat zur absoluten Messung eines austretenden Gasvolumens, nothwendig für die Übertragung der V. Meyer'schen Luftverdrängungsmethode ins Vacuum. O. Bleier und L. Kohn. 506.

Germanium: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 380.

Gewicht, specifisches der 4 isomeren Valeriansäuren, dann der 2 isomeren Buttersäuren. Zur Ableitung des spec. Volumens. J. Billitzer. 670 bis 671, 675.

— specifisches des Meerwassers: Bestimmung desselben mittels Pyknometers. K. Natterer. 9.

— specifisches des Ittriums, Zirkoniums und Erbiums: Volumenometrische Bestimmung desselben, Rückschlüsse auf die Stellung dieser Elemente im periodischen Systeme. St. Meyer. 793 f.

Glasfläschchen: Zum Einbringen der Substanz in die Birne beim Dampfdichtebestimmungsverfahren unter beliebigem Drucke. Vorrichtung zur Selbstöffnung derselben. Beschreibung derselben. O. Bleier und L. Kohn. 513.

Glaubersalz: siehe Natriumsulfat.

Gleichgewicht: Aufstellung der Gleichung und Bedingungen für das Gleichgewicht in der Dissociation der Gase bei constantem Druck und Überschuss eines der Dissociationsproducte. Übertragung der so abgeleiteten Sätze für Dissociationen im weiteren Sinne, insbesonders für Lösungen. Prüfung der erhaltenen Gleichgewichtsgleichungen an der Hand von Dissociationsphänomenen. Übereinstimmung der Theorie mit dem Befunde. Einfluss der Verdünnung, der Temperatur und der Druckänderungen auf das Gleichgewicht. Gleichgewicht in der Dissociation des Phosphorpentachloriddampfes bei Gegenwart von Phosphortrichlorid. R. Wegscheider. 307—319.

Gleichgewichtsconstante der Versuche über die Dissociation des Chlorwasserstoff-Methyläthers von Friedel. Neuberechnung derselben. Prüfung der mit Hilfe der Dissociationsgesetze abgeleiteten Zahlen an der Hand der von Friedel thatsächlich erhaltenen. R. Wegscheider. 320 bis 335.

Glutakonsäure: Prüfung des Methylens auf seinen sauren Charakter. Ersetzbarkeit durch Wasserstoffatome, verursacht durch die im Molekül vorkommende Äthylenbindung. Darst. aus Natriummalonester und Chloroform. Eig., Zus., Verh., Esterificirung. Näheres bei Glutakonsäureester. F. Henrich. 539—553.

Glutakonsäureester: Studium desselben zum Nachweis der negativen Natur ungesättigter Radicale, Theoretisches über die Reactionsfähigkeit exocarbonyler Methylene, die neben Äthylenbindungen stehen. Experim. Darst. des Glutakonsäureesters. Eig., Zus., Verh., Siedepunkt, Molekular-

refraction, Dichte, Molekulargew. in Benzol, Verh. gegen Natron, Soda und Natriumalkoholat; gegen Permanganat, Eisenchlorid, Methylirung mit Jodmethyl-Natrium (Entstehung von Monomethyl und Dimethylglutakonsäureester). Einwirkung von salpetriger Säure (Bildung von Isonitrosoglutakonsäureester). Einwirkung von Diazoniumchlorid (Bildung von Phenylazoglutakonsäureester). Condensation mit Benzaldehyd-Natriumalkoholat und mit Acetaldehyd-Diäthylamin. Zusammenfassung der Resultate. Ergebnisse, Schlüsse und Ausblicke. F. Henrich. 539 bis 569.

Glutarsäure: Entstehung als Reductionsproduct der Glutakonsäure beim Behandeln derselben mit Natrium. F. Henrich. 546.

Glykol $C_{11}H_{16}O_2$: Aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd. Nichtentstehung desselben durch Reduction des aldolartigen Productes $C_{15}H_{22}O_3$. Nichtentstehung des diesem Glykol direct entsprechenden Aldols durch Condensation der beiden Aldehyde. M. J. Stritar. 617, 625—627.

Glykolsäure: Bildung von Salzen derselben durch Einwirkung blausaurer Salze (Cyankalium, Cyancalcium) auf Formaldehyd. Aufarbeitung der entstehenden Reactionsproducte auf Glykolsäure. Vermuthlicher Weg zu einer raschen und lohnenden synthetischen Darstellungsweise der Glykolsäure. L. Kohn. 903—908.

Glykolsäurenitril: Entstehung desselben aus Formaldehyd und Blausäure, Entstehung von Salzen desselben durch Addition von blausaurem Salze an Formaldehyd. Labilität dieser Salze. Übergang in Salze der Glykolsäure. Reaction des Glykolsäurenitrils gegen Kali. L. Kohn. 903—907.

Glyoxal: Condensation desselben mit Isobutyraldehyd und conc. Pottaschelösung zu einem Körper $C_{10}H_{18}O_4$, Reduction dieses Körpers zu einem krystallisirten Product ($C_8H_{19}O_4$), Bildung desselben Productes ($C_8H_{19}O_4$) bei der Condensation von Glyoxal und Isobutyraldehyd mittels alkoholischen Kalis. E. v. Hornbostel und E. O. Siebner. 835.

Gold: Bestimmung desselben in Grundproben. K. Natterer. 15.

— Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 380.

Goldchlorid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 812.

Graphit (Ceylon): Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer 377.

— (Sibirischer): Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 377.

H.

Halogene: Einwirkung derselben auf Bilirubin. Unterschied im Verhalten derselben. Brom substituirt, Jod oxydirt zu Biliverdin und Bilixanthin. A. Jolles. 282 – 299.

Harn, ikterischer. Bestimmung der Gallenfarbenstoffe (des Bilirubins) in einem solchen unter Benützung der Oxydation des Bilirubins zu Biliverdin.

Titration des Harnes mit n/10 Hübl'scher Jodlösung. Ausarbeitung des Verfahrens. Belegbestimmungen. A. Jolles. 299—306.

Heizflüssigkeiten als constante Temperaturerhalter bei den Dampfdichtebestimmungen unter beliebigem Druck. Wahl derselben. Constanz ihrer Siedetemperatur. Art der Verwendung. Maass der durch sie in dem Apparat hervorgebrachten »Mitteltemperatur«, Abhängigkeit der als Bestimmungswert sich ergebenden Druckerhöhung (durch das Vergasen der Substanz) von der Dampftemperatur der angewandten Heizflüssigkeit. Daher Beziehung der »Constanten« auf die Heizflüssigkeiten. Auswahl und Angabe der gebräuchlichsten Heizflüssigkeiten nebst ihrer Siedetemperatur, der Mitteltemperatur und der ihnen entsprechenden »Constanten«. Beziehungen zwischen den »Constanten« der einzelnen Flüssigkeiten. Benützung einzelner Heizflüssigkeiten zur Ausführung einer grossen Anzahl von Belegbestimmungen. Differenz zwischen Siedepunkt der Heizflüssigkeit und der Substanz als Maass der durch das Verfahren erzielbaren Temperaturersparnis. O. Bleier und L. Kohn. 505—538. 909—925.

Heizraum des Dampfdichtebestimmungsapparates. Volumen desselben im Vergleich zu dem ungeheizten Aussenraum. Verhältniss dieser Volumina. Einfluss des Volumens auf die Grösse der »Constanten« und quantitative Beziehungen. Vergrösserung des Heizraumes behufs Ermöglichung von Bestimmungen in möglichst absolutem Vacuum. O. Bleier und L. Kohn. 505—528. 909—918.

Helianthin: Verwendung und Verhalten dieses Indicators bei Titration und Rücktitration von Pseudosäuren, respective deren Salzen, die zeitliche Neutralisationsphänomene aufweisen. H. L. Fulda. 700—709.

Hemipinsäureanhydrid liefert mit Natriummethylat beide Estersäuren, und zwar umsomehr des β-Esters, je sorgfältiger die Gegenwart von Methylalkohol ausgeschlossen wird; liefert hingegen mit Alkoholen ganz überwiegend α-Estersäure. R. Wegscheider. 692—697.

Hexaacetyldigallacyl: Darst., Eig., Zus. G. v. Georgievics. 459.

Hexaäthylphloroglucin von Herzig und Zeisel. Erklärung des Entstehens dieses Körpers durch Umlagerung des Phloroglucins in die secundäre Form und Reaction des entocarbonylen Methylens. Constitution der Verbindung. F. Henrich. 540—544.

Hexachlorbenzol: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode bei möglichst vollkommenem Vacuum im siedenden Anilin und Xylol. O. Bleier und L. Kohn. 923, 925.

Hexamethylentetramin: Entstehung bei der Einwirkung von Cyankalium auf Formaldehyd durch Verseifung des ursprünglich gebildeten Kalisalzes des Glykolsäurenitrils. Identificirung desselben. L. Kohn. 903—906.

Hexamethylphloroglucin: Aus Trimethylphloroglucin, Natriummethylat und Jodmethyl. Darst., Eig., Zus, Constitution, Identität mit dem von Margulies und Spitzer beschriebenen Hexamethylphloroglucin.

Hexamethylphloroglucin: Bildung desselben bei der Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl auf Dimethylphloroglucin.

— Bildung desselben bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf Methylphloroglucin. R. Reisch. 491—495.

Hexan (2-Methyl), 3-ol, 5-on: siehe Isobutyrolaceton.

Hexanal: siehe Capronaldehyd.

Hexen, 3- 3-(2-Methyl)on-5: siehe Isobutylidenaceton.

Hinderniss, sterisches; bewirkt Unfähigkeit eines Ketons, in das Oxim überzugehen. Beseitigung des Hindernisses, d. h., Wegfall der Ortho-Substituenten bewirkt sofort wieder Reactionsfähigkeit des Ketons gegen Hydroxylamin. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 751, 754.

Homocinchonin (Hesse): Im Wesentlichen identisch mit dem Cinchonin. Zd. H. Skraup. 572.

Homomukonsäureester: Beziehung in der Constitution zu dem Phenol und der Frage nach der negativen Natur ungesättigter Radicale. F. Henrich. 550.

Hübl'sche Jodlösung: Oxydationsmittel für Bilirubin behufs Überführung in Biliverdin und Bilixanthin. Titration der Gallenfarbstoffe im ikterischen Harn mit Hübl'scher Lösung. Darauf gegründete quantitative Bestimmung. A. Jolles. 282—306.

Huminsubstanz: Auffindung solcher in einem antiken Wasserleitungskitt. F. Dörner. 270.

Hydracetylaceton: Condensationsproduct von Acetaldehyd mit Aceton. Verhalten bei der Wasserabspaltung. Unterschiede und Analogien mit dem aus Isobutyraldehyd und Aceton entstehenden Isobutyrolaceton. A. Franke und L. Kohn. 876—878, 900—902.

— Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im Toluoldampfe. O. Bleier und L. Kohn. 532.

Hydratbildung in wässeriger Lösung: Beiipiel für eine Dissociation — im weiteren Sinne — bei constantem Drucke und bei Überschuss eines der Dissociationsproducte. Gleichgewichtsgleichung für diesen Process. R. Wegscheider. 313.

Hydrazinsulfat: Anwendung desselben statt des Hydrazinhydrates zur Darstellung von Aldazinen. A. Franke. 856 ff.

Hydrazon des Fisetoldimethyläthers. J. Herzig. 465.

Hydrazonanhydrid der Oxybenzoylbenzoësäure: Synthese desselben aus Oxybenzoylbenzoësäure, Identität des so erhaltenen Productes mit dem *p*-Oxyphenylphtalazon aus Phenolphtaleinoxim. H. Meyer 355.

Hydrazone: siehe auch Phenylhydrazone.

Hydrazoxim des Phenolphtaleins: Zwischenproduct bei der Bildung von *p*-Oxyphenylphtalazon. H. Meyer. 355.

Hydroanemonin: Entstehung eines dem Hanriot'schen entsprechenden Körpers bei der Reduction des Anemonins. Eig. und Zus. desselben, Titration, Nachweis, dass dieses Product ein Gemenge von einer Säure

und deren Ester ist; Überführung in die Anemonolsäure. H. Meyer. 635—640.

Hydrochelidonsäureanhydrid: Verhalten gegen Ammoniak. Entstehung eines beständigen Diimides. H. Meyer. 720.

Hydrochinonphtalein: Verhalten gegen Ammoniak. Entstehung des entsprechenden Lactams. H. Meyer. 723.

Hydrochlorcinchonin: Abspaltung der Salzsäure aus demselben (I.) durch alkoholische Kalilauge (Trennung der so erhaltenen Base in eine ätherschwerlösliche [Apoisocinchonin] und eine ätherleichtlösliche [α-Isocinchonin]); (II.) durch salpetersaures Silber (Trennung der durch Ätzkali freigemachten Base in eine ätherschwerlösliche [Allocinchonin] und in eine ätherleichtlösliche Base [α-Isocinchonin]). F. v. Arlt. 442 f.

Hydrocinchonin (Hesse): Identisch mit dem Cinchotin und dem Pseudocinchonin. Zd. H. Skraup. 572.

Hydroisobutyrylaceton (additionelles Condensationsproduct von Isobutyraldehyd und Aceton): siehe Hexan (2-Methyl), 3-ol, 5-on.

Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und Basen: Beispiel für die Dissociation — im weiteren Sinne — bei constantem Druck und bei Überschuss eines der Dissociationsproducte. Gleichgewichtsgleichung hiefür. R. Wegscheider. 312—313.

β-Hydropiperinsäure addirt, trotzdem sie eine doppelte Bindung hat, kein Brom. H. L. Fulda. 712.

Hydropyrone mit Substituenten zu beiden Seiten des Carbonyles vermögen kein Oxim zu bilden. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 751.

Hydroschwefelige Säure: Historisches über Entdeckung, Darstellung und Nomenclatur derselben. Ausscheidung des Namens für diese Säure und Bezeichnung derselben als »unterschwefelige Säure«, ihrer Salze als »Hyposulfite«. Kritik der bisher über die »hydroschwefelige« also unterschwefelige Säure, vorliegenden Angaben über Darstellung, Constitutionsformel, Bildungsgleichungen. Aufstellung einer neuen, durch quantitative Versuche gestützten Formel; siehe auch unterschwefelige Säure. A. Nabl. 679—684.

Hydroxylgruppe: Einfluss der Natur der Hydroxylgruppe in den Oxysäuren, die Lactone liefern können, auf das Verhalten dieser Lactone gegen Ammoniak, insoferne die Natur dieses Hydroxyls die Reactionsfähigkeit und Reactionsweise des Lactons regelt. Zusammenstellung aller in der Literatur sich findenden Fälle und daraus Ableitung der sich ergebenden Gesetze. H. Meyer. 717—733.

I.

Identificirung von festen Substanzen durch Bestimmung des Schmelzpunktes von Gemischen derselben. R. Wegscheider. 685—697. A. Franke und L. Kohn. 888.

Imidbildung aus den durch Einwirkung von Ammoniak auf die Lactone hervorgegangenen Oxysäureamiden. Aufsuchung einer Gesetzmässigkeit, durch die diese Bildung geregelt ist. Zusammenstellung aller bis jetzt vorliegenden Fälle. Deutliche Verschiedenheit in der Leichtigkeit dieser Imidbildung. Auffindung des Gesetzes, das diese Bildung regelt, nämlich die Abhängigkeit von dem Charakter der Hydroxylgruppe in den den behandelten Lactonen entsprechenden Oxysäuren. H. Meyer. 717 bis 733.

Iminophenolphtaleïn: Bildung desselben aus Phenolphtaleïn und Ammoniak. Eig., Zus., Constitution. H. Meyer. 358 f, 723.

Indicatoren: Verwendung und Verhalten der verschiedenen Indicatoren bei Titration und Rücktitration von Pseudosäuren, resp. deren Salzen, die zeitliche Neutralisationsphänomene aufweisen. H. L. Fulda. 700—709.

Indium: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 380.

Indiumchlorid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 807.

Indiumsulfid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 807.

Inversion des Zuckers durch Fettsäuren als Maass für die Affinitätsgrösse derselben. Bestimmung der Constanten für die vier isomeren Valeriansäuren. Auffindung derselben Verhältnisse wie bei den Dissociationsconstanten. J. Billitzer. 672—674.

Inversionsconstanten: der 4-Valeriansäuren für Rohzucker. Methode der Bestimmung derselben. Vergleich der Zahlen mit den durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit ermittelten Dissociationsconstanten. Beide Werthe als Maasse für die Affinitätsgrösse der Säuren. J. Billitzer. 672—674.

Iretol (Spaltungsproduct des Trigenins): Synthetische Darstellung desselben aus Diamidodioxybenzolmethyläther durch Kochen mit Wasser. E. Kohner. 926.

Iridium: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 380.

Isindolinonderivat, aus Oxyphenylphtalid und *p*-Amidophenol: Identisch mit dem Reductionsproduct des Phenolphtaleïnoxims. H. Meyer. 363 f.

Isoamylbenzoat: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke in siedendem Amylbenzoat und Anilin, ferner nach einer Modification des Verfahrens bei möglichst vollkommenem Vacuum im Dampfe des Anilins, Xylols, Toluols u. Wassers. O. Bleier u. L. Kohn. 537, 538, 920, 921, 923, 924.

Isoapocinchonin (Hesse): Identisch mit dem Allocinchonin (Lippmann und Fleissner). Zd. H. Skraup. 572.

Isobenzolphtalid: Verhalten gegen Ammoniak. Übergang in 3-Phenylisocarbostyril. H. Meyer. 728.

Isobuttersäure: Entstehung aus Dimethylmalonsäure beim stärkeren Erhitzen. Constitutionsnachweis. F. Henrich. 562.

— Darstellung aus Isobutyraldehyd. Reinigung, Eig., Siedepunkt, Best. der Affinitätsgrösse durch Messung der Leitfähigkeit. Zusammenhang

zwischen Dissociationsconstante und Constitution. J. Billitzer. 666 bis 678.

Isobuttersäure: Entstehung durch Oxydation des Körpers $C_{15}H_{22}O_3$: Durch ihr Silbersalz nachgewiesen. M. J. Stritar. 629.

— Auffindung derselben unter den Oxydationsproducten des 4,4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins. A. Franke. 872.

— Entstehung durch Oxydation des Isobutylidenacetons, und zwar aus der primär gebildeten Isobutyrylameisensäure durch Weiteroxydation. Entstehung auch aus dieser durch Kochen mit Silberoxyd. Nachweis der Säure durch Siedepunkt, Kalksalz und Silbersalz. Überführung der Isobuttersäure in Isobutyrylchlorid durch Chlorphosphor. A Franke und L. Kohn. 884—893.

Isobuttersäureanhydrid: Einwirkung von Cyankalium: Entstehung der beiden Isobutyrylcyanide. A. Franke und L. Kohn. 887.

Isobutylessigsäure: Darst., Messung der Leitfähigkeit zur Bestimmung der Affinitätsgrösse. Zusammenhang zwischen Dissociationsconstante und Constitution mit Beziehung auch auf die Ergebnisse der Messungen bei den isomeren Capronsäuren. J. Billitzer. 666—678.

Isobutylidenaceton: Condensationsproduct von Isobutyraldehyd und Aceton durch zehnprocentige Natronlauge. Darst., Eig., Zus., Moleculargewicht, Reinigung. Verhalten bei der Analyse. Exacte Constitutionsermittlung. Quantitative Bromaddition, Jodoformreaction, Abbau durch Brom und Kali zur α-β-Isohexensäure. Abbau durch Oxydation zu Isobutyrylameisensäure und Essigsäure. Überführung in das Oxim. Hiedurch erwiesene Constitution als Methyl-2-Hexen-3-on-5. Entstehung durch Wasserabspaltung aus dem additionellen Vereinigungsproducte von Isobutyraldehyd und Aceton, dem Isobutyrolaceton. Theoretisches und Experimentelles. A. Franke und L. Kohn. 876—902.

— Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im Wasserdampfe, ebenso nach einer Modification dieses Verfahrens bei verringertem Drucke. O. Bleier und L. Kohn. 530, 919.

Isobutyraldazin: siehe Bisisopropylazimethylen.

Isobutyraldehyd: Condensation von 2 Molekülen mit 1 Molekül Benzaldehyd durch gesättigte Pottaschelösung oder durch festes Kali zu einem aldolartigen Producte $C_{15}H_{22}O_3$. Leichte Abspaltung eines Moleküles Isobutyraldehyd aus diesem Körper. M. J. Stritar. 617—625.

— Condensation desselben mit Glyoxal durch Pottaschelösung, respective durch alkoholisches Kali, Bildung eines Condensationsproductes $C_{10}H_{18}O_4$, respective $C_{10}H_{19}O_4$. E. v. Hornbostel und E. O. Siebner. 835.

— Nachweis desselben durch Überführung in den trimolecularen Isobutyraldehyd. A. Franke. 861.

— Condensation mit Aceton. Nachweis, dass hiebei zunächst ein additionelles Zwischenproduct entsteht, welches isolirbar ist und dem die Con-

stitution eines Isobutyrolacetons (2-Methylhexan-3-ol-5-on) zukommt. Methode zur Gewinnung dieses Körpers. In den meisten Fällen direct Condensation des Aldehydes mit Aceton zu dem ungesättigten Isobutylidenaceton, für das die Constitution eines 2-Methyl-Hexen-3-on-5 nachgewiesen wird. Theoretisches und Experimentelles. A. Franke und L. Kohn. 876—902.

Isobutyraldolcyanhydrin: Entstehung bei der Einwirkung von Cyankalium auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Aceton unter Reaction nur des ersteren. A. Franke und L. Kohn. 898.

Isobutyrolaceton: Condensationsproduct von Isobutyraldehyd und Aceton durch sehr schwache Natronlauge. Darstellung desselben, Aufarbeitung. Rein., Eig., Zus., Molekelg., Verhalten, Überführung in ein Oxim, Jodoformreaction. Wasserabspaltung, hiebei Übergang in Isobutylidenaceton. Nachweis der Constitution als ein 2-Methylhexan-3-ol-5-on. Theoretisches und Experimentelles. A. Franke und L. Kohn. 876—878. 897—902.

Isobutyrylameisenhydrazon: siehe Isobutyrylameisensäurephenylhydrazon.

Isobutyrylameisensäure: Entstehung durch Oxydation des Isobutylidenacetons mit alkalischem Permanganat. Erkennung der Säure und Unterscheidung von anderen α-Ketosäuren. Überf. in das Phenylhydrazon und Schmelzpunktbestimmung des letzteren. Vergleichende Untersuchung dieser Isobutyrylameisensäure und einer synthetisch aus Isobutyrylchlorid und Cyansilber über das Cyanid und Amid dargestellten Säure. Quantitative Verfolgung der letzteren Synthese. Identification der beiden Säuren. Verhalten der Säure. Überführung in Kalksalz. Nachweis, dass Isobutyrylameisensäure beim Erhitzen kein Kohlenoxyd abspaltet, sondern unzersetzt destillirbar ist hingegen leichte Spaltung in Isobutyraldehyd und Kohlensäure. Nachweis der leichten Oxydabilität der Isobutyrylameisensäure, wobei sie in Isobuttersäure übergeht. Erklärung der Bildung der Isobutyrylameisensäure bei dem besprochenen Oxydationsverlauf. A. Franke und L. Kohn. 885—895.

Isobutyrylameisensäureamid: Entstehung aus den beiden Isobutyrylcyaniden (monomeren und dimolecularen) durch concentrirte Schwefelsäure. Eig., Fp. Überführung durch Verseifung in Isobutyrylameisensäure. Quantitative Verhältnisse. A. Franke und L. Kohn. 886—887.

Isobutyrylameisensäurenitril: Entstehung durch Einwirkung von Cyansilber auf Isobutyrylchlorid am Rückflusskühler und Behandlung des destillirten Reactionsproductes (mono- und dimeres Isobutyrylcyanid) mit concentrirter Schwefelsäure. Eig., Verh. Überführung des Nitrils in die Ketosäure. A. Franke und L. Kohn. 886—887.

Isobutyrylameisensäurephenylhydrazon: Entstehung aus der Ketosäure mit Phenylhydrazin. Eig., Verh., Löslichkeit, Zus. Unterschied vom Brenztraubensäurehydrazon. Richtigstellung des Schmelzpunktes unter Angabe der Schnelligkeit des Erhitzens. A. Franke und L. Kohn. 888—890.

Isobutyrylchlorid: Darstellung aus reiner Isobuttersäure und Chlorphosphor. Aufarbeitung des Reactionsproductes. Phosphorgehalt desselben. Unmöglichkeit der vollkommenen Reinigung. Überführung des Isobutyrylchlorids durch Cyansilber in das monomere und dimoleculare Isobutyrylcyanid. Quantitative Verhältnisse. A. Franke und L. Kohn. 886—888.

Isobutyrylcyanid: Entstehung bei der Einwirkung von Cyansilber auf Isobutyrylchlorid unter Rückfluss am Wasserbade. Aufarbeitung des Reactionsproductes. Entstehung aus dem hiebei mitgebildeten Diisobutyrylcyanid durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure. Eig., Verh. Überführung in das Amid der α-Ketosäure. Ausbeuten. Entstehung auch durch Einwirkung von Cyankalium auf Isobuttersäureanhydrid. A. Franke und L. Kohn. 886—887.

Isocantharidin: Analogie in der Constitution mit dem Anemonin. H. Meyer. 643.

Isocapronsäure: siehe Methyl-2-Pentansäure-5.

Isocarbostyril: Entstehung aus Isocumarinsäure bei Berührung mit kaltem, wässerigen Ammoniak. H. Meyer. 728.

α-Isocinchonin: Aus Hydrochlorcinchonin durch Salzsäureabspaltung mittels alkoholischem Kali. Eig., Zus.

— Identisch mit der ätherleichtlöslichen Base aus Hydrochlorcinchonin und Silbernitrat. F. v. Arlt. 445—448.

— (Hesse): Bestimmt ein vom Cinchonin verschiedenes, chemisches Individuum. Zd. H. Skraup. 572.

α-Isocinchoninjodhydrat: siehe Dijodhydrat des α-Isocinchonins.

β-Isocinchonin (Hesse): Bestimmt ein vom Cinchonin verschiedenes, chemisches Individuum. Zd. H. Skraup. 572.

Isocumarine: Reagiren im Gegensatze zu den Cumarinen sehr leicht mit Ammoniak. H. Meyer. 728.

Isocumarinsäure: Verhalten gegen Ammoniak. Übergang in Isocarbostyril. H. Meyer. 728.

Isodehydracetsäureäther: Verhalten gegen Ammoniak. Übergang in Carboxäthylpseudolutidostyril. H. Meyer. 726.

α-β-Isohexensäure: Entstehung beim Abbau des Isobutylidenacetons durch Brom und Kali. Aufarbeitung des Reactionsproductes. Rein., Eig., Verh. der Säure. Identification durch Siedepunkt und Überführung in das Dibromadditionsproduct. A. Franke und L. Kohn. 883—884.

Isomerien in der Cinchoningruppe: Übersichtliche Zusammenstellung der zahlreichen (15) bis jetzt beschriebenen Isomeren des Cinchonins und Überprüfung derselben auf ihre Existenzberechtigung. Zd. H. Skraup. 571 bis 584.

— der gesättigten Fettsäuren und ihrer Beziehung zu der Affinitätsgrösse. Aufsuchung eines Zusammenhanges zwischen der Dissociationsconstante bei den Leitfähigkeitsmessungen und dem specifischen Gewichte, der Löslichkeit, dem Siedepunkte und dem specifischen Volumen. Auffindung

einer Beziehung zwischen der Constitution des mit der Carboxylgruppe verbundenen Restes (und zwar der Stellung der Wasserstoffatome in demselben) und der Affinitätsgrösse. J. Billitzer. 666—678.

Isomerisation des Lariciresinols: Durch Kochen mit alkoholischem Kalk. M. Bamberger und A. Landsiedl. 755—761.

— des Isobutyraldazins zu einem Pyrazolinderivat. A. Franke. 847 ff.

Isonaphtazarin: Beispiel dafür, dass Körper mit »chinoider« Bindung Neigung zur Bildung blauer Farbstoffe zeigen. H. Meyer. 343.

Isonicotinsäure: Entstehung durch Oxydation des Phenylpyridylketons, das durch Kohlensäureabspaltung aus der durch Condensation von Cinchomeronsäureanhydrid mit Benzol erhältlichen Ketosäure sich bildet. Nachweis durch Eig. Fp., Kupfersalz. Daraus Schluss auf die Constitution der oxydirten Ketone und weiterhin auf die Ketosäure, die darnach γ-Benzoylnicotinsäure sein muss. H. L. Fulda. 762—765.

— Verhalten gegen Metallsalzlösungen, Leitfähigkeit herangezogen im Vergleiche mit den isomeren Pyridincarbonsäuren und den sauren Estern der Chinolin- und Cinchomeronsäure zwecks Constitutionsbestimmung. A. Kirpal. 767—777.

Isonitrosoglutakonsäureester: Entstehung durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Na-Salz des Glutakonsäureesters. Darst., Rein., Eig., Zus., Verh., Reactionen. F. Henrich. 547, 563—564.

Isonitrosomalonester: Bildung ganz analog der Entstehung des Isonitrosoglutakonsäureesters. F. Henrich. 547.

***p*-Isopropylorthonitrophenylmilchsäure-β-Lakton.** Verhalten gegen Ammoniak. Bildung eines Amides. H. Meyer. 730.

Isovaleriansäure: Darstellung durch Malonestersynthese, sowie durch Reinigung der käuflichen. Siedepunkt, specifisches Gewicht, Bestimmung der Leitfähigkeit, specifisches Volumen. Löslichkeit im Wasser, Vergleich der für die Isovaleriansäure gefundenen Affinitätsgrösse mit der aus den Leitfähigkeiten sich ergebenden Constanten der anderen Valeriansäuren. Bestätigung der so gefundenen Verhältnisse durch Bestimmung der Zuckerinversionsconstanten der Säure. Zusammenhang zwischen Constitution und Affinitätsgrösse. J. Billitzer. 666—678.

Isovalerophenoncarbonsäure: Verhalten derselben der Phtalsäure analog. H. Meyer. 346.

Isoxazolinring: Beständigkeit desselben als Schlüssel für die Constitution von Condensationsproducten einer Pseudosäure (Laktons) mit Phenylhydrazin. H. L. Fulda. 715.

Isoxylalphtalid: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung von Tolylisocarbostyril. H. Meyer. 728.

Itaconsäure: Synthese derselben aus Malonsäure und Brenztraubensäure oder Brenztraubensäureester. K. Garzarolli-Thurnlakch. 467 f. f.

J.

Jod: Einwirkung desselben auf Bilirubin. Nicht Substitution wie bei Brom, sondern Oxydation. Überführung des Bilirubins in jodfreie, sauerstoffreichere Producte: das Biliverdin und Bilixanthin. Zugabe des Jods in Form der Hübl'schen Lösung. Titration ikterischen Harnes mit Jod behufs quantitativer Bestimmung der Gallenfarbstoffe. Ausarbeitung der Methode. A. Jolles. 282—306.

Jodäthyl: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im Wasserdampfe. O. Bleier und L. Kohn. 530.

— Einwirkung desselben auf das Isobutyraldazin. Bildung eines Jodäthyladditionsproductes. A. Franke. 861.

— Einwirkung desselben auf 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin, Bildung eines Monojodäthyladditionsproductes. A. Franke. 864.

Jodalkyl: Einwirkung auf saures Kaliumsalz der unsymmetrischen Dicarbonsäure. Entstehung beider Estersäuren und beträchtlicher Mengen von Neutralester. R. Wegscheider. 689—697.

Jodhydrat des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins: Aus dem Isobutyraldazin und Jodwasserstoffsäure. Darst., Eig., Zus., Constitution. A. Franke. 859.

— neutrales, des Cinchotins. Identisch mit dem Jodhydrat des Pseudocinchonins. F. v. Arlt. 431 f.

— neutrales, des Pseudocinchonins (Cinchotins): Darst., Eig., Zus. Identisch mit dem neutralen Cinchotinjodhydrat. F. v. Arlt. 431.

Jodkaliumlösung, concentrirte: Reducirt Methylpentachlortriketo-R-hexylen zu Dichlormethylphloroglucin (?). M. Schneider. 409.

Jodlösung Hübl'sche: Verhalten derselben zu gewissen ungesättigten Säuren, Pseudosäuren und Estern. Nichtaddirung der theoretischen Menge von Jod an der doppelten Bindung. H. L. Fulda. 711—712.

Jodmethyl: Einwirkung auf Glutakonsäureester bei Gegenwart von Natriumalkoholat. Methylirung der exocarbonylen Methylengruppe unter Bildung mehrerer Producte, aus denen eine Monomethyl- und eine Dimethylglutakonsäure abscheidbar ist. Vergleich der Wirkung des Jodmethyls auf Glutakonsäureester mit der auf Natracetessigester und Natriummalonsäureester; Verschiedenheit der Reactionsgeschwindigkeiten. F. Henrich, 546—547, 556—563.

Jodmethylcinchotin: Darst. desselben aus Cinchotin und Jodmethyl, Eig., Zus. F. v. Arlt. 433.

Jodsilber: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 807.

Jodwasserstoff: Dissociation desselben; ein Beispiel für die Dissociation der Gase bei constantem Druck und bei Überschuss eines der Dissociatonsproducte. Aufstellung einer Reactionsgleichung. R. Wegscheider. 311.

Jodwasserstoffsäure: Einwirkung derselben auf Cinchonin. Quantitative und zeitliche Verfolgung des dadurch bewirkten Umlagerungsprocesses. Zd. H. Skraup. 607 f.

— Einwirkung derselben auf α-Isocinchonin; nähere Untersuchung der dadurch bewirkten Reaction.. Zd. H. Skraup. 614 f.

— Einwirkung desselben auf das Isobutyraldazin, Bildung des 4,4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin-Jodhydrates. A. Franke. 859.

Jodwasserstoffsaure Salze: siehe auch Jodhydrate.

Jodwasserstoffsaures Cinchotinmethyljodid: siehe Cinchotinmethyljodid, jodwasserstoffsaures.

Jonen erleiden beim Durchwandern von Flüssigkeiten von grösserem spec. Volumen eine stärkere Reibung: Einfluss auf die Leitfähigkeit. J. Billitzer. 678.

K.

Kadmium: siehe Cadmium.

Kali, schmelzendes: Einwirkung desselben auf das Cedron (Condensationsproduct des Trimethylphloroglucins), Bildung geringer Mengen flüchtiger Fettsäuren. J. Čečelsky. 788.

Kalilauge, alkoholische: Abspaltung von Salzsäure aus Hydrochlorcinchonin durch dieselbe. F. v. Arlt. 442. f.

Kalium: Bestimmung desselben im Meerwasser. K. Natterer. 9.

Kaliumcamphoratsaures: Darst. Versuch der Darst. in fester Form, Eig., Rein., Zus., Veresterung mit Jodmethyl (Entstehung von neutralem Campher-säuremethylester, von Camphersäurealloester und von Orthoestersäure). R. Wegscheider. 689—697.

Kaliumsalz des Cedrons: Darst., Eig., Zus. J. Čečelsky. 784.

— des Glykolsäurenitrils (Formaldehydcyanhydrins). Annahme der intermediären Bildung desselben durch Addition von Cyankalium an Formaldehyd. Eig., Labilität und Zersetzungsreactionen desselben. Überführung in glykolsaures Kalcium. L. Kohn. 903—906.

— der Glykolsäure. Entstehung durch Einwirkung von Cyankalium auf Formaldehyd neben Hexamethylentetramin. Überführung in Bleisalz und freie Säure. L. Kohn. 903—906.

— des Mekonindimethylketons. Darst. aus der Pseudosäure, Aufarbeitung, Rein., Eig., Verh. bei der Titration mit Säure. Beobachtung von deutlich ausgesprochenen zeitlichen Neutralisationsphänomenen. Überführung in die Pseudosäure, in die wahre (gelbe) Säure und in den Methylester der letzteren. H. L. Fulda. 706—709.

— des 3-Methoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaldehydes (β-Nitrovanillins). Darst., Eig., Zus. W. Vogl. 386.

— des Phtalidmethylphenylketons. Darst. aus der Pseudosäure; Aufarbeitung, Rein., Eig., Verhalten bei der Titration. Beobachtung von

deutlich ausgesprochenen zeitlichen Neutralisationsphänomenen. Überführung des Salzes in Pseudosäure, in wahre Säure und in Methylester der letzteren. H. L. Fulda. 706—709.

Kaliumsalz, saures, der Kampfersäure: siehe Kaliumcamphorat.

Kalk, luftzerfallener, mit Olivenöl verrieben. Grundsubstanz für antike Kitte. F. Dörner. 270.

Kalksalze: siehe Calciumsalze.

Kampher, Kamphersäure, Kamphersäureester etc.: siehe Campher, Camphersäure, Camphersäureester etc.

Kautschukverbindungen, die einzelnen Theile des Dampfdichtebestimmungsapparates aneinanderschliessende. Art derselben, Anbringung, absolute Dichtung derselben. O. Bleier und L. Kohn. 501—513, 909—913.

Ketoglykol $C_7H_{14}O_3$. Zwischenproduct bei Oxydation des Isobutylidenacetons mit alkal. Permanganat. Versuch der Isolirung dieses Körpers. Entstehung auch durch Kochen des Dibromisobutylidenacetons mit viel alkalischem Wasser. Eigenschaften und Verhalten des Glykols. Unmöglichkeit der Reindarstellung. A. Franke und L. Kohn. 884, 895.

α-Ketoisovaleriansäure: siehe Isobutyrylmeisensäure.

Keton $C_{16}H_{15}O$ vom Fp. 53° aus Phenylaceton + Benzaldehyd über das Chlorbenzylbenzylmethylketon erhalten = (1, 2, 3, 4) Tetrahydro-(1)-Phenyl-β-Naphthenon (3); siehe auch dieses und —. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 735—741.

— $C_{22}H_{20}O_2$ vom Fp. 97° aus Benzaldehyd und Dibenzylketon durch Kali entstehend = Triphenyl- (1, 2, 4) Butenon-3-ol-1; siehe dieses und —. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 753.

Ketone: Condensation derselben (des Acetons) mit aliphatischen Aldehyden. Aufhellung des Mechanismus der Reaction und Ermittlung der Constitution der gebildeten Verbindungen zunächst eines durch additionelle Vereinigung entstehenden aldolartigen Zwischenproductes und des aus diesem durch Wasseraustritt entstehenden ungesättigten Ketons. Verhalten dieser ungesättigten Ketone, insbesonders bei der Oxydation. Theoretisches und Experimentelles. A. Franke und L. Kohn. 876—902.

— Einwirkung von Cyankalium auf diese. L. Kohn. 908.

— Constitution der Condensationsproducte derselben mit *o*-Aldehydosäuren. Nachweis, dass die primär entstehenden Producte ungesättigte Säuren sind, die sich mit der Zeit in Lactone umwandeln. Diese Lactone besitzen den Charakter von Pseudosäuren. H. L. Fulda. 699—702.

α-Ketosäuren: Synthese derselben durch Einwirkung von Cyansilber auf Säurechloride. Überführung der entstehenden Cyanide durch concentrirte Schwefelsäure in die Ketosäureamide und Verseifung der letzteren. Quantitative Verfolgung dieser Synthese. Entstehung auch durch Oxydation ungesättigter Ketone. Nachweis dieser α-Ketosäuren. Eigenschaften der Hydrazone. Ausführung von Schmelzpunktsbestimmungen derselben. Verhalten der α-Ketosäuren beim Erhitzen. Beständig-

keit (keine Abspaltung von Kohlenoxyd), Destillirbarkeit. Verhalten gegen Silberoxyd. Leichte Oxydation zu Fettsäuren, leichte Spaltung in Fettaldehyd und Kohlensäure. A. Franke und L. Kohn. 885—895.

Ketosäuren: Einwirkung von Cyankalium auf solche. L. Kohn. 908,

Kieselsäure: Auffindung derselben in einem antiken Wasserleitungskitt. F. Dörner. 226.

— in Sodalösung lösliche: Bestimmung derselben in Grundproben. K. Natterer. 14.

Kieselsäureanhydrid: siehe Siliciumdioxyd.

Kitt einer antiken Wasserleitung: Chemische Untersuchung eines solchen. Auffindung von anorganischen und organischen Substanzen darin. Ergebniss: Luftzerfallener, nicht reiner Kalk und Olivenöl — sog. Ölkitt der Alten. F. Dörner. 265—271.

Körper $C_5H_3Cl_3O_2$: Bildung desselben bei der Einwirkung von Chlor auf feuchtes Methylphloroglucin. Eig., Zus., Krystallform, Constitution (?). M. Schneider. 413 f.

— $C_8H_{14}N_2O$: Bildung desselben bei der Oxydation des 4,4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins. Eig., Zus., Constitution (?). A. Franke. 868.

— $C_8H_{14}N_2O$: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Anilin. O. Bleier und L. Kohn. 924.

— $C_{10}H_{18}O_4$: Bildung desselben bei der Einwirkung von Pottasche auf die alkoholische Lösung von Isobutyraldehyd (2 Mol.) und Glyoxal (1 Mol.). Eig., Zus. E. v. Hornbostel und E. O. Siebner. 835.

— $C_{10}H_{19}O_4$: Aus dem Condensationsproducte von Isobutyraldehyd und Glyoxal durch Reduction oder durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf die beiden Aldehyde. Eig., Zus. E. v. Hornbostel und O. E. Siebner. 836.

— $C_{10}H_{20}O_2$ aus Valeral: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Anilin. O. Bleier und L. Kohn. 537.

— $C_{13}H_9NO_3$ aus Cinchomeronsäureanhydrid und Benzol: Aufhellung der Constitution desselben als γ-Benzoylnicotinsäure. H. L. Fulda. 762 bis 765.

— $C_{14}H_{19}O_5$: siehe Cedron.

— $C_{15}H_{14}O_3$ Oxysäure, entstehend aus Dibenzylketon unter dem Einflusse eines durchgesaugten Luftstromes. Constitution. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 744—745.

— $C_{15}H_{22}O_3$: Bildung bei der Condensation von Benzaldehyd und Isobutyraldehyd (1:2 Mol.) durch gesättigte Pottaschelösung oder festes Kali. Nichtbildung durch Natriumacetat. Darst., Rein., Eig., Zus., Moleculargewicht, Verh. beim Behandeln mit Alkali und Säuren, Constitution, Einwirkung von Hydroxylamin, von Phenylhydrazin (Entstehung des Hydrazons des Aldoles $C_{11}H_{14}O_2$). Verhalten gegen reducirende Agentien, Oxydation (Bildung von Phenyloxypivalinsäure) und

von Spaltungsproducten. Beziehungen zum Fossek-Reik'schen Glykol $C_{11}H_{16}O_2$ und zum Aldol $C_{11}H_{14}O_2$. M. J. Stritar. 617—631.

Körper $C_{16}H_{15}O$ aus Phenylaceton und Benzaldehyd über das Chlorbenzylbenzylmethylketon erhalten; wahrscheinlich = (1, 2, 3, 4)-Tetrahydro-(1)-Phenyl-β-Naphtenon-(3); siehe auch dieses. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 735—741.

— $C_{16}H_{18}O_6$: siehe Cedron.

— $C_{16}H_{24}O_6$: aus Cedron (Condensationsproduct des Phloroglucins) durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure. Eig., Zus. J. Čečelsky. 789.

— $C_{16}H_{13}NO_2$) (Schiff'sche Substanz). Bildung desselben bei der Einwirkung von Brenztraubensäure auf Benzylidenaceton. Eig., Zus., Constitution. K. Garzarolli-Thurnlackh. 480—487.

— $C_{20}H_{36}O_8$: Bildung desselben bei der Einwirkung von Pottasche auf die alkoholische Lösung von Glyoxal und Isobutyraldehyd (2 Mol.). Zerfall desselben in 2 Molecüle des Körpers $C_{10}H_{18}O_4$. E. v. Hornbostel und E. O. Siebner. 835.

— $C_{22}H_{18}O$ vom Fp. 86° (entstehend durch Einwirkung von Kalihydrat auf Monochlorbenzyldibenzylketon) wahrscheinlich = (1, 2, 3, 4)-Tetrahydro (1, 2)-Diphenyl-β-Naphtenon. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 734—738.

— $C_{22}H_{18}O$ vom Fp. 162°: Entstehung aus Chlorbenzyldibenzylketon durch Kalilauge. Eig., Zus., Verhalten derselben. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 742.

— $C_{22}H_{20}O_2$ vom Fp. 97° aus Benzaldehyd und Dibenzylketon durch Kali entstehend = Triphenyl (1, 2, 4)-Butenon-3-ol-1; siehe dieses und — G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 753.

— $C_{22}H_{20}O_2$ vom Fp. 155° aus Monochlorbenzyldibenzylketon (Condensationsproduct vom Benzaldehyd mit Dibenzylketon durch Salzsäuregas) durch Kalilauge entstehend. Wahrscheinlich = Triphenylbuttersäure; siehe diese. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 742—746.

— $C_{22}H_{18}N_2O$: Bildung desselben bei der Einwirkung von Benzylidenanilin auf Brenztraubensäure, respective Brenztraubensäureäthylester. Eig., Zus., Constitution. K. Garzarolli-Thurnlackh. 480—487.

— $C_{29}H_{26}O_3$ vom Fp. 144—147°: entstehend durch Condensation von 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Dibenzylketon mit Kalilauge = Tetraphenyl- (1, 2, 4, 5) Pentanon-3-Diol (1, 5); siehe dieses sowie — G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 746—752.

— $C_{32}H_{31}Cl_2NO_2$: Additionelle Verbindung des Chlorbenzylbenzylmethylketons an das Oxim desselben; entstehend durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in der Kälte auf das chlorirte Keton. Verhalten der Verbindung, Zersetzlichkeit, leichter Übergang in das Oxim des Ketons $C_{16}H_{15}O$ (1, 2, 3, 4) Tetrahydro-1-Phenyl-β-Naphtenon-3 durch Wasser. Constitution der Verbindung. Analoga. G. Goldschmiedt und Knöpfer. 739—741.

Kohle: Magnetische Eigenschaften derselben. St. Meyer. 377.

Kohlenoxyd als Dissociationsproduct der Kohlensäure. Wirkung eines Überschusses auf die Dissociation der Kohlensäure. Änderung des Dissociationsgrades. Gleichgewichtsgleichung. R. Wegscheider. 311 bis 312.

Kohlenoxydabspaltung bei α-Ketosäuren. Untersuchung, ob eine solche in der aliphatischen Reihe statthat. Ausführung exacter Versuche bei der Isobutyrylameisensäure und bei der Brenztraubensäure. Nachweis, dass eine solche Kohlenoxydspaltung beim Erhitzen für sich nicht eintritt. Stringente Beweise. A. Franke und L. Kohn. 890—891.

Kohlensäure, freie: Im Wasser des Rothen Meeres nicht vorhanden. K. Natterer. 9.

— gebunden: Bestimmung derselben im Meerwasser. K. Natterer. 7.

Dissociation zu Kohlenoxyd und Sauerstoff, ein Beispiel für eine Dissociation bei constantem Druck und Überschuss eines der beiden Dissociationsproducte. Aufstellung einer Gleichgewichtsgleichung. Berechnung des Dissociationsgrades; Variirung der Bedingungen. R. Wegscheider. 311—312.

Kohlenstoff: Vorkommen und Nachweis desselben in Amethysten, und zwar als Bestandtheil des dem Amethysten die Farbe verleihenden Rhodaneisens. A. Nabl. 280.

Kopfstück der Birne für Apparate zur Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke. Verbindung mit der Verdampfungsbirne und mit dem Manometer. Biltz'sche Fallvorrichtung zur Erlangung eines Warteraumes. Form und Dimensionen. O. Bleier und L. Kohn. 505—528. 909—918.

Krystallform des 4, 4-Dimethyl-5-isopropylpyrazolinchlorhydrates. G. Murt-Murgoci. 858.

— des Dimethyltetrachlortriketo-*R*-hexylen. V. v. Lang. 416.

— des Hexamethylphloroglucins. V. v. Lang. 492.

— des Körpers $C_5H_3Cl_3O_2$. (Aus Methylphloroglucin und Chlor bei Anwesenheit von Wasser.) V. v. Lang. 414.

— des Methylpentachlortriketo-*R*-hexylens. V. v. Lang. 406.

— des Trichlortrimethyltriketo-*R*-hexylens. V. v. Lang. 420.

— des Tetramethylphloroglucinmonomethyläthers. V. v. Lang. 498.

Krystallwasser: Einfluss desselben auf die Magnetisirungszahl der Elemente. St. Meyer. 823.

— Entweichen desselben aus einem auf 150° erwärmten Rhodaneisen unter Farbenumschlag von blauviolett in gelb. Beobachtung derselben Phänomene beim Amethyst bei gleicher Behandlung. A. Nabl. 280 bis 281.

Krystallwassergehalt der Calcium- und Bariumsalze der Isocapronsäure (Mthyl-2-Pentansäure-5). Methode der Bestimmung. Nachweis, dass 3 durch den Wassergehalt verschiedene Calcium- und 4 verschiedene Baryumsalze existiren. F. Ornstein. 661—665.

Kuhmilch: Abscheidung zweier verschiedener Eiweisskörper aus derselben durch aufeinanderfolgendes Aussalzen mit Glaubersalz und Magnesiumsulfat. K. Storch. 837—846.

Kupfer: Bestimmung desselben in Grundproben. K. Natterer. 15.

— Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 378.

Kupferacetat: Reaction mit Pikolinsäure, Nicotinsäure, Isonicotinsäure, Chinolinsäure-β-Methylester, Cinchomeronsäuremonomethylester. A. Kirpal. 769, 777.

Kupferoxyd (?): Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 804.

Kupferoxydul (?): Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 804.

Kupferphosphor (Cu_3P_2): Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 801.

Kupfersalze: Magnetisirungszahl mehrerer, und zwar des Chlorides, Bromides und Sulfates. St. Meyer. 805.

Kupferselenür: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 805.

Kupfer-Silicium (Si Cu)? Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 801.

Kupfersulfat: Verhalten gegen Camphersäureallo- und Camphersäureorthomethylester. Differenzirung der beiden Estersäuren. R. Wegscheider. 688.

— Reaction mit Pikolinsäure, Nicotinsäure, Isonicotinsäure, Chinolinsäure-β-Methylester, Cinchomeronsäuremonomethylester. A. Kirpal. 769. 777.

Kupfersulfid (?): Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 802.

Kupfersulfür: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 802.

L.

Lackmus: Verwendung und Verhalten desselben als Indicator bei Titration und Rücktitration von Pseudosäuren, resp. deren Salzen, die zeitliche Neutralisationsphänomene zeigen. H. L. Fulda. 700—709.

Lactalbumin: Ausscheidung desselben aus der Kuhmilch durch Kochen derselben mit Natriumsulfatlösung und etwas Hühnereiweis. K. Storch. 838,

Lactame: Bildung derselben aus den durch Einwirkung von Ammoniak auf die Lactone hervorgehenden Oxysäureamiden. Aufsuchung einer Gesetzmässigkeit, durch die diese Bildung geregelt wird. Zusammenstellung aller in der Literatur vorliegenden Fälle. Deutliche Verschiedenheit in der Leichtigkeit dieser Imidbildung. Auffindung des Gesetzes, das die Bildung des Lactames regelt, nämlich der Einfluss des Charakters der Hydroxylgruppe in den den behandelten Lactonen entsprechenden Oxysäuren. H. Meyer. 717—733.

Lactoglobulin (Sebelieu): Ausscheidung desselben aus der Kuhmilch durch Glaubersalzlösung und etwas Hühnereiweis. K. Storch. 838.

Lärche: Überwallungsharz derselben: siehe Überwallungsharz der Lärche.

Lävulinsäure: Verhalten derselben der Phtalsäure analog. H. Meyer. 346.

Laktone: Einwirkung von Ammoniak auf die Laktone. Zusammenstellung der sich in der Literatur vorfindenden Angaben, wonach diese Reaction in verschiedener Weise vor sich gehen kann. Auffindung einer Gesetzmässigkeit in dem Verhalten der Laktone gegen Ammoniak, welche beeinflusst ist durch den Charakter der Hydroxylgruppe in den den Laktonen entsprechenden Oxysäuren. Aufstellung einiger Sätze, durch die diese Substitutionsregelmässigkeiten zu strengem Ausdruck gelangen. H. Meyer. 717—733.

— Verhalten von Laktonen, die den Charakter von Pseudosäuren zeigen, bei der Titration, bei der Rücktitration der Alkalisalze derselben, zeitliche Neutralisationsphänomene und Titrationsverzögerungen. Verhalten dieser Laktone in Vergleich auch mit andern gegen Agentien, die zur Unterscheidung von Säure- und Lakton-Natur gewöhnlich herangezogen werden. Aufspaltung dieser Laktonringe bei der Titration. Überführung derselben in die wahre Säure und deren Derivate. H. L. Fulda. 700 bis 716.

— hydroxylhältige: Zerfall derselben in alkalischer Lösung in Jonen. H. Meyer. 338.

Laktongruppe wirkt allein nicht chromophor, sondern erst bei Combination mit einer Phenylhydroxylgruppe. H. Meyer. 340.

Laktonring des Phenolphtaleins: Spaltung desselben durch Alkali. H. Meyer. 337.

— Aufspaltung des einer Pseudosäure angehörigen Laktonringes bei der Titration unter Erzeugung eines zeitlichen Neutralisationsphänomens. H. L. Fulda. 702—715.

Lanthon: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 374.

Lanthanoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 809.

Lanthansalze: Magnetisirungszahl einiger. St. Meyer. 809.

Lariciresinol: Feststellung der Formel desselben durch Analyse, Molekelgewichtsbestimmung und Methoxylbestimmung der völlig reinen Substanz. Überführung desselben in ein Tetraacetylderivat, in ein Triacetylderivat, in einen Dimethyl- und einen Diäthyläther. M. Bamberger und A. Landsiedl. 647—659.

— (Schmelzpunkt 169°): Übergang desselben in eine isomere, bei 95° schmelzende Substanz beim längeren Kochen mit alkoholischer Kalilauge. M. Bamberger und A. Landsiedl. 755—761.

— (isomeres, Schmelzpunkt 95°): Aus dem bei 152° schmelzenden Lariciresinol durch Kochen mit Kali, Eig., Zus., Tetraacetylderivat, Dimethyl- und Diäthyläther, Rückverwandlung in das bei 152° schmelzende Isomere durch Umkrystallisiren aus Benzol. M. Bamberger und A. Landsiedl. 755—761.

Leitfähigkeit gesättigter Fettsäuren, u. zw. der 2 isomeren Buttersäuren, der 4 Valeriansäuren und 4 Capronsäuren, als Mass für die Affinitätsgrössen dieser Säuren. Eingeschlagene Methode. Bestimmung der Dissociations-

constanten. Übereinstimmung der gefundenen Werthe mit den Zuckerinversionsconstanten. Aufsuchung eines Zusammenhanges zwischen den Dissociationsconstanten der Säure und ihren Siedepunkt, ihrer Löslichkeit und ihrem spec. Volumen. Auffindung einer Beziehung zwischen der Constitution der Säuren und ihren aus der Leitfähigkeit ermittelten Affinitätsgrössen. J. Billitzer. 666—678.

Leitfähigkeit der Chinolinsäure und der Cinchomeronsäure, sowie der sauren Ester; herangezogen für die experimentelle Prüfung der Gesetze über die Esterbildung von Wegscheider. Theoretische Erschliessung und Best. A. Kirpal. 766—778.

Leitungsvermögen ungesättigter Säuren ergibt den negativen Charakter ungesättigter Bindungen. F. Henrich. 544—545.

Lithiumcarbonat: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 799.

Lithiumchlorid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer 799.

Lithiumoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 799.

Lithiumsulfat: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 799.

Löslichkeit der Calcium- und Baryumsalze (in ihren verschiedenen krystallwasserhältigen Formen), der Isocapronsäure (Methyl-2-Pentansäure-5). F. Ornstein. 661—665.

— der 4-Valeriansäuren, Bestimmung derselben. Zusammenhang zwischen Löslichkeit und elektrischer Leitfähigkeit. J. Billitzer. 671.

Löslichkeitscurve des isocapronsauren Calciums und Baryums. Nachweis, dass der Verlauf derselben seinen Grund darin hat, dass das Calcium- und Baryumsalz bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenem Wassergehalt krystallisirt. Diese einzelnen Salze (3-Calcium-4-Baryumsalze) haben natürlich verschiedene Löslichkeit, so dass sich die Löslichkeitscurve in dem einen Falle aus 3, in dem anderen aus 4 auf verschiedene Salze sich beziehende Theilstücken zusammensetzt, wodurch ihre Gestalt erklärlich wird. F. Ornstein. 661—665.

Lösungen: Anwendung der für die Dissociation der Gase bei constantem Druck und bei Überschuss eines der Dissociationsproducte gewonnenen Gleichgewichtsgleichungen auf Vorgänge, die in Lösungen spielen, auf die Hydrolyse, auf die elektrolytische Dissociation, auf Ester- und Ätherbildung, auf Hydratbildung, auf Umlagerungen. Aufstellung von Reactionsgleichungen. Einfluss der Verdünnung auf die Verschiebung des Gleichgewichtes unter Steigerung des osmotischen Druckes. R. Wegscheider. 312—314.

Luftmethode zur Bestimmung der »Constanten« eines Dampfdichtebestimmungsapparates. Ausführung einer solchen Ermittlung. Richtigkeit der Ergebnisse. O. Bleier und L. Kohn. 324ff. 917.

Luftverdrängungsverfahren (V. Meyersches): Kritik der Versuche, dieses Verfahren für die Anwendbarkeit unter Luftverdünnung umzugestalten. Nachweis, dass diese Versuche dem Principe des Verfahrens widerstreiten und demnach nur unter Aufgebung der Einfachheit des ur-

sprünglichen Verfahrens durchzuführen sind. O. Bleier und L. Kohn. 505—507.

Luftverdünnung: Methoden der Dampfdichtebestimmung unter Luftverdünnung. Historisches. Kritik der vorliegenden Versuche. Nachweis, dass nur das Princip der Messung des Dampfdruckes in constantem Volumen eine Anwendung unter Luftverdünnung zulässt, nicht aber das Meyer'sche Princip. Verwerthung des Principes der Druckmessung in einem neuen Verfahren der Dampfdichtebestimmung, welches unter jeglicher Luftverdünnung anwendbar ist. Beschreibung der Methode und des zur Ausführung derselben construirten Apparates. Verwendbarkeit in der gesuchten Richtung. Belegbestimmungen. Modification des Apparates behufs Arbeiten bei extremer Luftverdünnung (1—3 *mm*) nach dem gleichen Principe und derselben Ausführungsweise, aber unter Verringerung des Anfangsdruckes und der Druckzunahme. Belegbestimmungen, welche zeugen, dass so Dampfdichten bis zu 200° unter dem normalen Siedepunkt ausgeführt werden können. O. Bleier und L. Kohn. 505 bis 538, 909—925.

M.

Magnesiasalze: Magnetisirungszahl mehrerer, u. zw. des Chlorides, Bromides, Carbonates und Sulfates. St. Meyer. 800.

Magnesium: Bestimmung desselben im Meerwasser. K. Natterer. 9.

— Bestimmung desselben in Grundproben als Pyrophosphat. K. Natterer. 14.

— (Krystalle) Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer 815.

Magnesiumoxyd: Auffindung desselben in einem antiken Wasserleitungskitt. F. Dörner. 266.

— Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 800.

Magnesiumsulfat: Ausscheidung eines Eiweisskörpers aus der Kuhmich durch dasselbe. K. Storch. 837—848.

Magnetisirungszahlen der Elemente: Bestimmung derselben an einer grossen Zahl von möglichst reinen. St. Meyer. 369—381.

— anorganischer Verbindungen: Bestimmung derselben in grosser Zahl, qualitative und quantitative Beziehungen derselben, Einfluss des Krystallwassers auf dieselbe. St. Meyer. 797—834.

Maleinsäure: Einwirkung derselben auf das Isobutyraldazin. Umlagerung des letzteren in ein Pyrazolinderivat. A. Franke. 860.

Malonester: Heranziehung der Reactionsfähigkeit dieser Verbindung zum Vergleiche mit der anderer und in Beziehung-Setzung der jeweils vorhandenen Atomgruppirungen. Daraus Schlüsse auf die Constitution des Phloroglucins. Vergleich des Malonesters in seiner Reactionsfähigkeit mit dem Acetessigester, dem Resorcin, Orcin und besonders dem Glu-a-

konsäureester. Nähere Ausführung der betonten Analogien. F. Henrich. 539—569.

Malonester: Molekelgewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol. Curve des Molekelgewichtes nach der Concentration. F. Henrich. 554.

— Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Xylol und Toluol, ferner nach einer Modification des Verfahrens bei möglichst vollkommenem Vacuum im Wasserdampfe. O. Bleier und L. Kohn. 533, 534, 919.

Malonsäure: Einwirkung derselben auf Brenztraubensäure (Brenztraubensäureester). Bildung von Itaconsäure. K Garzarolli-Thurnlackh. 467 bis 479

Mangan: Calorimetrische Bestimmung desselben in Grundproben. K. Natterer. 13.

Manganoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 804.

— Bestimmung desselben in Grundproben. K. Natterer. 12.

d-**Mannozuckersäuredilacton**: Verhalten gegen kaltes wässeriges Ammon: Bildung eines unbeständigen Oxydiamids. H. Meyer. 729.

i- — Verhalten gegen Ammoniak: Bildung eines unbeständigen Oxydiamids. H. Meyer. 729.

l- — Verhalten gegen Ammoniak: Bildung eines unbeständigen Oxydiamids. H. Meyer. 729.

Manometer, dienend zur Messung der Druckerhöhung, die eine abgewogene Menge, Substanz in einem constanten Volum vergast, hervorbringt. 1. Form desselben als absolutes Quecksilbermanometer mit steter Einstellung auf eine constante Marke. Beschreibung und Abbildung dieser Form, Handhabung derselben, Genauigkeit der Ablesung. 2. Form als reines Differential-Manometer, das mit Paraffinöl gefüllt, so zwischen die Verdampfungsbirne und einem Vacuumreservoir eingeschaltet wird, dass die erfolgenden Druckzunahmen durch Niveauverschiebung genau abgelesen werden können. Genaue Beschreibung und Abbildung dieses Manometers. Handhabung desselben, Vortheile, Zweckmässigkeit, 17-mal so grosse Genauigkeit wie bei der ersten Form. Verwendung dieses Manometers bei den Dampfdichtebestimmungen unter beliebig vermindertem Drucke. O. Bleier und L. Kohn. 505—525, 909—917.

Manometerfüllung: Quecksilber als gewöhnliche Manometerfüllung ersetzt durch Paraffinöl, welches wegen seines geringen spec. Gewichtes 17mal so empfindlich wie Hg ist, seiner Unveränderlichkeit aber, sowie seines hohen Siedepunktes und seiner zu vernachlässigenden Tension halber alle Vorzüge des Hg auch vereinigt. Construction eines mit Paraffinöl gefüllten Manometers (reines Differentialmanometer). Beschreibung desselben und Art des Gebrauchs und der Handhabung. Grosse Vorzüge der gewählten Manometerfüllung. O. Bleier und L. Kohn, 909 bis 917.

Meerwasser: Chemische Untersuchungen desselben. K. Natterer. 1—265.

Mekonindimethylketon: Condensationsproduct von Opiansäure und Aceton von Goldschmiedt dargestellt. Aufhellung der Constitution desselben als Lakton, das seine Bildung bei der Reaction einer Umlagerung der primär gebildeten ungesättigten Säure verdankt. Nachweis, dass dieses Lakton den Charakter einer Pseudosäure besitzt, indem es bei Titrationen zeitliche Neutralisationsphänomene erkennen lässt. Darstellung der Alkalisalze und des Ester der dem Lakton entsprechenden wahren Säure. Versuch der Überführung der Pseudosäure in die wahre Säure. Weiteres Verhalten des Laktons insbesondere Reagentien gegenüber, die gewöhnlich zur Unterscheidung zwischen Säure- und Laktonnatur herangezogen werden. H. L. Fulda. 698—716.

Mekoninmethylphenylketon: Condensationsproduct von Opiansäure mit Acetophenon von Goldschmiedt dargestellt. Aufhellung der Constitution des Körpers als Lakton. Nachweis des Charakters einer Pseudosäure für dieses Lakton. Zeitliche Neutralisationsphänomene bei Titration des Laktons. Überführbarkeit in die wahre Säure, in das Kalisalz und in die Ester der letzteren. Verhalten des Laktons insbesondere gegen Agentien differenzirender Art. Zusammenfassung. Erklärung des Condensationsprocesses auf Grund der neu gewonnenen Anschauungen. H. L. Fulda. 698—716.

Mennige: Magnetisirungszahl derselben. St. Meyer. 813.

Mercuriverbindungen: siehe Quecksilberoxydverbindungen.

Mercuroverbindungen: siehe Quecksilberoxydulverbindungen.

Mesaconsäure, addirt, trotzdem sie eine doppelte Bindung hat, kein Brom. H. L. Fulda. 712.

Mesitenlakton: Verhalten gegen Ammoniak. Übergang in Pseudolutidostyril. H. Meyer. 726.

Metachlororthonitrophenylmilchsäure-Lakton: Verh. gegen Ammoniak. Bildung eines Oxyamids. H. Meyer. 730.

Metakresolmekonin löst sich in Alkalien zum Unterschiede von verwandten Verbindungen farblos auf. Erklärung dieser Thatsache. H. Meyer. 341.

Metaxylaldiphenylmaleïd: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung des entsprechenden Metaxylalamidins. H. Meyer. 725.

Metaxylalphtalid: Zusammenhang der tiefrothen Färbung desselben in alkalischer Lösung mit der Constitution. H. Meyer. 342.

— Verhalten gegen Ammoniak. Bildung von Metaxylalphtalimidin. H. Meyer. 725.

Metaxylalphtalimidin: Entstehung aus Metaxylalphtalid durch Digestion mit Ammoniak. H. Meyer. 725.

Methode, neue zur Bestimmung der Dampfdichte aller überhaupt nur vergasbarer Körper unter beliebigem Drucke, beruhend auf der Messung der Druckerhöhung, die die Vergasung der Substanz in einem abgesperrten

beliebigen evacuirten Raume hervorbringt, siehe auch Dampfdichte. O. Bleier und L. Kohn. 505—528, 909—928.

3-**Methoxy-4-Acetoxy-5-Nitrobenzaldehyd:** Darst., Eig., Zus., Constitution. W. Vogl. 386.

3-Methoxy-4-Acetoxy-5-Nitrobenzonitril: siehe Nitril der 3-Methoxy-4-Acetoxy-5-Nitrobenzoesäure.

3-**Methoxy-4, 5-Dioxybenzoesäure:** siehe Gallus-3-Methyläthersäure.

Methoxylbestimmung: Nothwendigkeit der Zugabe von Essigsäure-Anhydrid bei Ausführung der Zeisel'schen Methoxylbestimmung. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 743.

3-**Methoxy-4-Oxybenzaldehyd:** Überführung desselben in das 3-Methoxy-5-Nitrobenzaldehyd. W. Vogl. 385.

3-**Methoxyl-4-Oxybenzoesäure:** Auftreten derselben bei der Zersetzung des 3-Methoxy-4-Oxybenzoesäure-5-Diazochlorids. W. Vogl. 399.

3-**Methoxy-4-Oxy-Benzoesäure-5-Diazochlorid:** Darst., Eig., Zus., Const. W. Vogl. 394.

3-**Methoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaldehyd** (β-Nitrovanillin): Darst., Eig., Zus., Kalisalz, Oxim. Constitution. W. Vogl. 383—400.

3-**Methoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaldoxim:** siehe Oxim des 3-Metoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaldehydes.

3-**Methoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzoesäure** (β-Nitrovanillinsäure): Darst., Eig. Zus., Const. W. Vogl. 389.

1-**Methyl-2, 4, 6-Acetoxy-3-5-Chlorbenzol:** siehe Triacetyldichlormethyl phloroglucin.

Methyläther des Dimethylphloroglucins: siehe Dimethylphloroglucinmono methyläther.

— des Cedrons: Darstellung desselben aus Cedron. Jodmethyl un Natriummethylat. Eig., Zus. J. Čečelsky. 785.

— des Lariciresinols: siehe Dimethyllariciresinol.

— des Monomethylphloroglucins: siehe Monomethylphloroglucinmonomethyläther.

— des Trimethylphloroglucins: siehe Trimethylphloroglucinmonomethyläther.

— des Trinitrophenols: siehe Pikrinsäuremethyläther.

Methyläthylessigsäure: Darstellung durch Malonestersynthese, Reinigung, Siedepunkt, spec. Gewicht. Anilid; Bestimmung der Leitfähigkeit, des spec. Volumens, der Löslichkeit in Wasser, Bestimmung der Leitfähigkeit eines Gemisches von Methyläthylessigsäure + normaler Valeriansäure. Vergleich der für die Methyläthylessigsäure gefundenen Affinitätsgrösse mit der aus der Leitfähigkeit sich ergebenden Constanten der isomeren Valeriansäuren. Bestätigung dieser Constanten durch Bestimmung der Zuckerinversion. Zusammenhang zwischen Constitution und Affinitätsgrösse. J. Billitzer. 667—674.

Methylalkohol: Einwirkung von Aluminumamalgam. Entstehung eines Aluminiummethylates. R. Wegscheider. 693.

α-Methylbenzalphtalid: Zusammenhang der rothen Färbung desselben in alkalischer Lösung mit der Constitution. H. Meyer. 342.

3-Methyl-Butanon-2-Säure: siehe Isobutyrylameisensäure.

Methyldiphenylamin: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode bei möglichst vollkommenem Vacuum im siedenden Xylol und Toluol. O. Bleier und L. Kohn. 921, 923.

Methylengruppe entocarbonyle besitzt durch die Nachbarschaft der beiden Carbonyle ihre Reactionsfähigkeit, bildet sich oft durch Umlagerung tertiärer Formen, so etwa im Phloroglucin oder im Resorcin und behält auch im Ringe ihre Eigenschaften bei. Vergleich ihrer Reactionsfähigkeit mit »excocarbonylem Methylen«. F. Henrich. 539—550.

Methylen »exocarbonyles«: Fähigkeit desselben, wie ein »entocarbonyles« zu reagiren in Fällen, wo als zweite Nachbargruppe die Äthylengruppe sich befindet. Nachweis, dass solche Methylene sich ganz gleich verhalten, wie die des Acetessig- oder Malonesters. Durch diese Annahme Erklärung vielfacher Reactionen und Resultate (bei der Äthylirung und Nitrosirung von Phenolen), directer Nachweis für die Ractionsfähigkeit solcher exocarbonyler Methylengruppen durch das Studium des Glutakonsäureesters, in dem eine derartige Methylengruppe sich genau gleich dem entocarbonylen Methylen verhält. Experimentelles Material zur Stütze. F. Henrich. 539—569.

Methylenamidoacetonitril: Erklärung der Bildung dieser Verbindung aus Formaldehyd und Cyanammonium durch eine intermediäre Anlagerung. L. Kohn. 906.

Methylendicarbonsäure: siehe Malonsäure.

Methylester der Chinolinsäure: siehe Chinolinsäure-Methylester, der Camphersäure siehe Camphersäure-ortho- und allo-methylester, der Cinchomeronsäure siehe Cinchomeronsäureester.

— des Mekonindimethylketons. Entstehung aus dem Kaliumsalz der Pseudosäure durch Jodmethyl. Eig., Methoxylbest. Einwirkung von Hübl'scher Jodlösung. H. L. Fulda. 709—712.

— des Mekoninmethylphenylketons. Entst. aus dem K-salz der Pseudosäure durch Jodmethyl. Eig. Methoxylbest. Verhalten gegen Brom und gegen Hübl'sche Jodlösung. H. L. Fulda. 709—712.

— des Phtaliddimethylketons Entstehung aus dem Kalisalz der diesem Körper entsprechenden Pseudosäure mit Jodmethyl. Eig. Methoxylbest. Einwirkung von Brom, von Hübl'scher Jodlösung. H. L. Fulda. 709 bis 712.

— des Phtalidmethylphenylketons. Entstehung aus dem Kalisalz der Pseudosäure durch Jodmethyl. Eig. Methoxylbest. Verhalten gegen Brom und gegen Hübl'sche Jodlösung. H. L. Fulda. 709—712.

Methylester des α-β-γ-Triphenylbuttersäure. Darst., Eig., Reinig., Zus., Methoxylbestimmung. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 743.

Methylfisetin: Überführung in Fisetoldimethyläther. Wichtig für die Constitution der Fisetinderivate. J. Herzig. 464—465.

Methylglyoxylsäure: siehe Brenztraubensäure.

3-Methyl-Hexan-3, ol-5-on: siehe Isobutyrolaceton.

2-Methyl-Hexen-3-on-5: siehe Isobutylidenaceton.

Methylhydrastin: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung des Amides und hierauf des Imides. H. Meyer. 724.

Methylirung von Glutakonsäureester mittels Jodmethyl-Natrium führt unter Ersatz der Methylengruppe durch ein oder zwei Methylgruppen zu Monomethyl- und Dimethylglutakonsäureester. F. Henrich. 547, 558 bis 561.

3-Methylisocarbostyril: Entstehung aus 3-Methylisocumarin durch Ammoniak in der Kälte. H. Meyer. 729.

3-Methylisocumarin: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung von 3-Methylisocarbostyril. H. Meyer. 729.

Methylisoeugenol: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Anilin. O. Bleier und L. Kohn. 537.

2-Methyl-2-Oxypropansäure: siehe α-Oxyisobuttersäure.

Methylisohexensäureamid: Entstehung durch Beckmann'sche Umlagerung aus dem Oxim des Isobutylidenacetons. Eig. Fp. A. Franke und L. Kohn. 897.

Methylpentachlortriketo-R-hexylen: Aus Methylphloroglucin durch Einwirkung von Chlor. Eig., Zus. Überführung in das Dichlormethylphloroglucin. Const., Einwirkung von Wasser. M. Schneider. 405—415.

4-Methyl-Δ2-Pentansäure: siehe α-β-Isohexensäure.

Methyl-2-Pentansäure-5: Krystallwassergehalt der Calcium- und Baryumsalze dieser Säure. Darstellung der Säure mittels Malonester-Synthese. Überführung in die Salze. Nachweis des Bestehens von 3 verschiedenen Calciumsalzen und 4 verschiedenen Baryumsalzen, die sich durch den Krystallwassergehalt unterscheiden. F. Ornstein. 661—665.

Methylphloroglucin: Einwirkung von Chlor auf dasselbe bei Ausschluss von Wasser. Bild. von Methylpentachlortriketo-R-hexylen. M. Schneider. 405.

— Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf dasselbe. Bildung von Hexamethylphloroglucin als Hauptproduct, von Tetramethylphloroglucin und wahrscheinlich von Pentamethylphloroglucin (Spitzer). R. Reisch. 495f.

Methylpyrolidonsäurenitril: Bildung aus dem Ester des Oxynitrils der Äthyllävulinsäure durch Ammoniak bei Wasserbadwärme. H. Meyer. 719 bis 720.

1-Methyl-2, 4, 6-Trioxybenzol: siehe Methylphloroglucin.

1-Methyl-2, 4, 6-Trioxy-3-5-Chlorbenzol: siehe Dichlormethylphloroglucin.
Milch: siehe Kuhmilch.
Mitteltemperatur: Ideelle Temperatur, die in einem System verschieden erwärmter Räume (einem Heizraum und einem Aussenraum: Dampfdichtebestimmungsapparat) herrschend gedacht werden kann. Einführung des Begriffes, Bestimmung dieser Temperatur, auf theoretischem Wege, angenähert und empirisch. Nachweis, dass diese Mitteltemperatur im Wesentlichen nur von der Siedetemperatur der verwandten Heizflüssigkeit abhängig ist, demnach Beziehung dieser Mitteltemperatur auf den Heizdampf. Bedingungen für die jeweilige Gleichheit der Mitteltemperatur; demgemäss Construction des Apparates. Beweis, dass die auf Grund der Mitteltemperatur gemachten Bestimmungen mit den theoretisch einwandfreien genügend übereinstimmen. Angabe der Mitteltemperaturen, die für die Berechnung der Constanten der einzelnen Heiztemperaturen zu verwerten sind. O. Bleier und L. Kohn. 505 bis 525, 909—917.
Molekelgewicht: Bestimmung des Molekelgewichtes mit Hilfe der Dampfdichte. Neues Verfahren, das die Ausführung der Bestimmung unter beliebigem Drucke gestattet. Historisches und Kritik der bisher angegebenen Methoden. Theoretische Beleuchtung eines neuen Verfahrens, das auf Messung der Druckerhöhung beruht, die die abgewogene Substanz in einem bestimmten Volumen vergast hervorbringt und in Verhältnissetzung dieser Druckerhöhung zur »Constanten«, d. h., jener Druckerhöhung, die das Molekelgewicht jeglicher Substanz in den Apparat hervorbringt. Beschreibung des zu dieser Bestimmung dienenden Apparates und des einzuhaltenden Verfahrens. Einfachheit, Schnelligkeit und Genauigkeit der Bestimmung. Grenzen. Bestimmung einer grossen Anzahl von Molekelgewichten mit Hilfe dieses neuen Verfahrens. Modification der Methode in einem Sinne, welcher gestattet, die Bestimmungen bei möglichst vollkommenem Vacuum vorzunehmen. Abänderung des früheren Apparates in dem Sinne. Unveränderthеit des Princips und der Ausführungsweise des Verfahrens. Anführung einer grossen Anzahl von Belegbestimmungen mit Hilfe dieses Molekelgewichtsverfahrens. O. Bleier und L. Kohn. 505—538, 909—925.
Molekulargewichte von Estern (Glutakonsäureester und Malonester) nach der kryoskopischen Methode in Benzol bestimmt. Curve des Molekelgewichtes nach der Concentration. F. Henrich. 553—554.
Molekularrefraction des Glutakonsäureesters. Bestimmung und Berechnung desselben. Schluss auf eine doppelte Beziehung. F. Henrich. 546, 553.
Molybdän: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 378.
Molybdänsäure: Magnetisirungszahl derselben. St. Meyer. 807.
Molybdänsulfid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 807.
Molybdäntrioxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 807.

Molybdäntrisulfid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 802.

Monoacetylderivat des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins: Darst., Eig., Zus. A. Franke. 863.

Monoacetyl-β-Nitrovanillin: siehe 3-Methoxy-4-Acetoxy-5-Nitrobenzaldehyd.

Monoäthylphenolphtalein löst sich in Alkalien mit violetter Farbe. Erklärung dieser Erscheinung. H. Meyer. 341.

Monoäthylresorcylsäure: Oxydationsproduct des Diäthylfisetols. Constitutionsnachweis für dieselbe. Entstehung aus Resacetophenonmonoäthyläther. J. Herzig. 465—466.

Monobrombilirubin: Entstehung bei der Einwirkung von Brom auf Bilirubin. Eig., Zus. A. Jolles. 284.

Monochloracetal: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Anilin, Xylol und Wasser. O. Bleier und L. Kohn. 531, 534, 536.

Monochlorbenzyldibenzylketon: Entstehung dieses Körpers durch Condensation von Dibenzylketon und Benzaldehyd mit Salzsäuregas. Verhalten beim Erwärmen mit und ohne Kalk (Zerfall in Phenylessigsäurechlorid und Stilben). Einwirkung von Kalilauge (Bildung einer Säure $C_{21}H_{20}O_2$ [Triphenylbuttersäure] und zweier Körper $C_{22}H_{18}O$, deren einer wahrscheinlich [1, 2, 3, 4] Tetrahydro (1,2) Diphenyl-β-Naphtenon ist). Constitution der Verbindung. Erklärung der Übergänge. Verhalten gegen Hydroxylamin. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 734—746.

Monochlordimethylphloroglucin: Aus Dimethyltetrachlortriketo-R-hexylen durch Reduction mit Zinnchlorür und Essigsäure, Eig., Zus., Triacetylderivat. Constitution. M. Schneider. 417f.

Monojodhydrat des Pseudocinchonins (Cinchotins): siehe Jodhydrat des Pseudochinchonins.

Monomethyläther des Dimethylphloroglucins: siehe Dimethylphloroglucinmonomethyläther.

— des Monomethylphloroglucins: siehe Monomethylphloroglucinmonomethyläther.

— des Trimethylphloroglucins: siehe Trimethylphloroglucinmonomethyläther.

Monomethylglutakonsäure: Entstehung im unreinen Zustande durch Verseifung des bei der Methylirung des Glutakonsäureesters mit Jodmethyl-Natrium entstehenden Productes. Versuch der Reinig., Trennung, Eig., Verh., Zus., Titration, Const. F. Henrich. 546, 557—558.

Monomethylglutakonsäureester: Entstehung bei der überaus stürmischen Einwirkung von 1 Mol. Jodmethyl auf Glutakonsäureester +1 Atom Natrium in Alkohol. Überführung in die Säure. F. Henrich. 546, 557.

Monomethylphloroglucindimethyläther: Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf denselben. Bildung von Monomethylphloroglucin-

trimethyläther und anderen Methyläthern siehe auch unten. R. Reisch. 500 f.

Monomethylphloroglucinmonomethyläther: Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf denselben. Bildung von Tetramethylphloroglucinmonomethyläther und wahrscheinlich von Pentamethylphloroglucinmonomethyläther (Bindungswechsel). R. Reisch. 500f.

Monoxydiphenylphtalid: Erklärung der Violettfärbung der Salze desselben. H. Meyer. 341.

Mucobromsäure: Verhalten derselben der Phtalsäure analog. H. Meyer. 346.

N.

Naphtalin: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im Xyloldampfe. Nach einer Modification des Verfahrens bei möglichst absolutem Vacuum im Wasserdampfe. O. Bleier und L. Kohn. 535, 919.

— als Heizdampf für Dampfdichtebestimmungen unter beliebigem Drucke. Siedetemperatur. In Rechnung zu ziehende Mitteltemperatur. Naphthalin-»Constante« des Apparates in *mm* Hg. Naphthalin-Constanten eines beliebigen Apparates berechenbar aus den angegebenen Zahlen. O. Bleier und L. Kohn. 522 f., 917.

Naphtalinderivate und hydrirte Naphtalinderivate: Beispiele für die Bildung solcher unter Ringschlüssen analog dem bei dem Condensationsproducte des Dibenzylketons beoachteten Übergang. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 736—738.

α-Naphtol: Bildung durch Erhitzen von Phenylisocrotonsäure analog ähnlichen Ringschlüssen unter Bildung von Naphtalinderivaten. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 736.

α-Naphtylamin: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Amylbenzoat. Nach einer Modification dieser Methode bei möglichst vollkommenem Vacuum im siedenden Anilin und Xylol. O. Bleier und L. Kohn. 538, 923, 924.

β-Naphtylmethylenphtalid: Zusammenhang der rothen Färbung desselben in alkalischer Lösung mit der Constitution. H. Meyer. 342.

Natracetessigester: Einwirkung von Jodmethyl verglichen mit der analogen Reaction beim Glutakonsäureester. F. Henrich. 546—569.

Natriumäthylat: Einwirkung auf Glutakonsäureester. Bildung des Natriumsalzes. Als Hilfsmittel zur Condensation des Glutakonsäureesters. F. Henrich. 546—569.

Natriumalkylat: Einwirkung auf die Anhydride asymmetrischer Dicarbonsäuren. Entstehung der Ortho- und Alloestersäuren. Einfluss der Gegenwart von freiem Alkohol. R. Wegscheider. 692—697.

Natriumbicarbonat: Kritik des differenzirenden Verhaltens von Laktonen und Säuren gegen dieses Reagens. H. L. Fulda. 699, 715.

Natriumcarbonat: Zweckmässiger Zusatz bei der Hydrolyse einer Diazoverbindung. W. Vogl. 395.

— Verhalten gegen Laktone und Säuren. Nicht immer zur Entscheidung über die Säurenatur stichhältig. H. L. Fulda. 699, 715.

Natriumdicarboxylglutakonsäureester: Entstehung durch Einwirkung von Chloroform auf Natriummalonsäureester. Überführung in Glutakonsäure. F. Henrich. 551—552.

Natriumglutakonsäureester: Reactionen desselben analog den Reactionen des Natriumacetessig- und Natriummalonesters. F. Henrich. 546—549. 555—569.

Natriumhydroxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 800.

Natriumhyposulfit: Historisches über Methoden der Darstellung und Kritik der Reinheit des entstehenden Salzes sowie der Stichhältigkeit der daraus auf die Formel der unterschwefeligen Säure gezogenen Schlüsse. A. Nabl. 679—684.

Natriummalonsäureester: Einwirkung von Chloroform. Entstehung von Natriumdicarboxylglutakonsäureester. F. Henrich. 551.

Natriummethylat: Darstellung. Einwirkung des methylalkoholfreien auf Camphersäureanhydrid. Bildung der Ortho- und Alloestersäure. R. Wegscheider. 692—697.

— Einwirkung auf Chinolinsäureanhydrid. Bildung des Chinolinsäure-α-Methylesters. A. Kirpal. 772—774.

Natriumoxyd: Auffindung desselben in einem antiken Wasserleitungskitt. F. Dörner. 266.

Natriumsalz des Glutakonsäureesters: Entstehung durch Einwirkung von Natriumalkoholat in Alkohol auf Glutakonsäureester. Darst., Abscheidung, Reinig., Eig., Zus., Const., Verh., Reactionen; siehe auch Glutakonsäureester. F. Henrich. 541—567, 555—556.

Natriumsalze: Magnetisirungszahl mehrerer, und zwar des Fluorides, Chlorides, Bromides, Jodides, Carbonates. St. Meyer. 800.

Natriumsulfat: Ausfällung eines Eiweisskörpers aus der Kuhmilch durch dasselbe. K. Storch. 837—848.

Natriumsulfit: Überführung desselben in Zink- und Natriumhyposulfit. Kritik der Methoden. A. Nabl. 680—681.

Natur, negative der Äthylengruppe: Speculationen darüber. Nachweis, dass eine doppelte Bindung ein neben derselben befindliches Methylen ähnlich beeinflusse, wie etwa eine Carbonylgruppe. Historisches über Thatsachen, die für die negative Natur von Äthylengruppen sprechen. Das Problem der Äthylirung und Nitrosirung vom Standpunkte dieser Speculationen. Erklärung bis jetzt unverständlicher Resultate mit Hilfe der negativen Natur der Äthylengruppe. Directer Beweis für dieselbe durch das Studium des Glutakonsäureesters, der sich ganz analog dem Acet-

essigester verhält, nur wegen des Vorhandenseins eines neben doppelten Bindungen befindlichen Methylens. Ausblicke vom Standpunkte diese Theorie. F. Henrich. 539—569.

Neodymnitrat-Ammoniumnitratdoppelsalz: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 810.

Neodymoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 810.

Neutralisationsphänomene, zeitliche, bei der Titration von Laktonen, die den Charakter von Pseudosäuren besitzen, einerseits, wie auch bei der Rücktitration der aus diesen Pseudosäuren dargestellten Alkalisalze der wahren Säuren anderseits. Messung der Titrationsverzögerungen. H. L. Fulda. 702—715.

Nickel: Bestimmung desselben in Grundproben. K. Natterer. 13.

Nicotinsäure: Entstehung von Nicotinsäure bei dem Erhitzen von saurem chinolinsauren Kalium, ferner beim Erhitzen des Chinolin-β-Methylesters, Reactionen derselben gegen Salzlösungen im Vergleich mit dem Chinolinsäure-β-Methylester und dem Cinchomeronsäure-γ-Methylester als Behelfe für Constitutionsschlüsse. Leitfähigkeit, Theoretisches. A. Kirpal. 767—777.

— Entstehung durch Oxydation des β-Phenylpyridylketons aus β-Benzoylpicolinsäure. Constitutionsbeweis für die letztere. H. L. Fulda. 762 bis 765.

Nicotinsäureester: Entstehung durch Erhitzen des Chinolinsäure-β-Methylesters auf höhere Temperatur. Reinig., Eig., daraus Schluss auf die Constitution des Chinolinsäuremethylesters. A. Kirpal. 768—769.

Niob: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 374.

Niobpentoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 807.

Nitrat des Cinchonins: Aus Cinchoninsulfat und Baryumnitrat. Darst., Eig., Einwirkung von Salpetersäure auf dasselbe. Zd. H. Skraup. 615 f.

Nitril der 3-Methoxy-4-Acetoxy-5-Nitrobenzoësäure (β-Nitrovanillinsäure): Darst., Eig., Zus., Constitution. W. Vogl. 388.

Nitrobenzol: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Anilin, ferner nach einer Modification des Verfahrens bei möglichst vollkommenem Vacuum im siedenden Toluol. O. Bleier und L. Kohn. 536, 921.

***o*-Nitrocarbostyril:** Entstehung aus *o*-Nitrocumarin durch Ammoniak. H. Meyer. 728.

***o*-Nitrocumarin:** Verhalten gegen Ammoniak. Übergang in Ortho-Nitrocarbostyril. H. Meyer. 728.

Nitrogruppe: Verstärkt die negative Wirkung des Phenylradikals. F. Henrich 548.

***o*-Nitro-*m*-methoxyphenyl-β-Lactamid.** Entstehung aus dem *o*-Nitro-*m*-methoxyphenyl-β-Milchsäure-β-Lakton durch Ammoniak. H. Meyer. 730 bis 731.

***o*-Nitro-*m*-Methoxyphenyl-β-Milchsäure-β-Lakton:** Verhalten gegen Ammo-

niak. Bildung von *o*-Nitro-*m*-Methoxyphenyl-β-Lactamid. H. Meyer. 730—731.

***o*-Nitrophenylmilchsäure-β-Lakton:** Verhalten gegen Ammoniak. Bildung eines Amids. H. Meyer. 739—720.

***p*-Nitrophenylmilchsäure-β-Lakton:** Verhalten gegen Ammoniak. Bildung eines Amids. H. Meyer. 730.

Nitrosirung des Phenols: Beleuchtung der bei Nitrosirung des Phenols, sowie der mehrwertigen Phenole 1, 3-Dioxy- oder 1, 3, 5-Trioxybenzol oder Orcin gewonnenen Resultate vom Standpunkte der Umlagerung des Phenols in die secundären oder gemischt secundären Formen und hiebei statthabenden Bildung von Methylengruppen im Molekül, die durch die Nachbarschaft sei's von Carbonyl-, sei's auch von Äthylengruppen durch den negativen Charakter dieser letzteren befähigt sind, mit salpetriger Säure zu reagiren. Erklärung einzelner bisher auffälliger Resultate nach dieser Ansicht. F. Henrich. 539—550.

Nitrosophenol: Bildung aus Chinon bei der Einwirkung von Hydroxylamin. Wichtigkeit dieser Beobachtung für das Problem des Bindungswechsels des Phenols. Versuch der Erklärung durch Umlagerung des Phenols in die secundäre Form und Reaction der zwischen zwei Äthylenverbindungen befindlichen Methylengruppe. F. Henrich. 539, 550.

β-Nitrovanillin: siehe 3-Methoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaldehyd.

β-Nitrovanillinsäure: siehe 3-Methoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzoësäure.

O.

Oceanische Forschungen im Rothen Meere: Chemische Untersuchungen von Meerwasser und Grundproben. K. Natterer. 265.

Oktoglykol: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Xylol, ferner nach einer Modification des Verfahrens bei möglichst vollkommenem Vacuum im Wasserdampfe. O. Bleier und L Kohn. 535, 919.

Oktoglykolisobutyrat: Constitutionsanalogien zu einem anderen trimolekularen Condensationsproduct. M. J. Stritar. 622.

Olivenöl mit luftzerfallenem Kalk: Material der antiken Wasserleitungskitte. F. Dörner. 271.

Opiansäure: Condensationsproducte derselben mit Aceton und Acetophenon (als Mekonindimethylketon, Dimekonindimethylketon und Mekoninmethylphenylketon beschrieben). Aufhellung der Constitution dieser Verbindungen und des Vorganges bei der Condensation. Nachweis, dass sich bei der Reaction zunächst ungesättigte Säuren bilden, die sich erst später in die stabileren Laktone umlagern. Diese Laktone haben den Charakter von Pseudosäuren. Die Opiansäure reagirt also nicht in der Oxyphtalidform. H. L. Fulda. 679—700, 714.

Orcin: Verhalten bei der Äthylirung analog dem Verhalten des Resorcins und gleicherweise durch Umlagerung des 1, 3-Dioxybenzoles in eine tautomere Form und Reactionsfähigkeit der dadurch entstehenden »ento- und exocarbonylen« Methylengruppen zu erklären. F. Henrich 539—550.

Organische Substanz: Bestimmung derselben im Meerwasser mittels Permanganat. K. Natterer. 5.

Orthobenzhydrylbenzoesäureanhydrid: siehe Oxyphenylphtalid.

Orthobenzoylbenzoesäure: Verhalten derselben der Phtalsäure analog. H. Meyer. 346.

Orthodiketone, aromatische: Violette Farbenreaction derselben. H. Meyer. 344.

Orthoestersäure des Camphers: Darstellung und Eigenschaften derselben. Verhalten gegen Reagentien. Unterscheidung vom Alloester. Systematische Versuche über Entstehung dieser Estersäure durch directe Veresterung der Camphersäure, durch partielle Verseifung des Neutralesters, durch Einwirkung von Jodalkyl auf saures Kaliumcamphorat, durch Einwirkung von Natriumalkylat auf Camphersäure-anhydrid. Experimentelle Bestätigung von früher über die Entstehung von Orthoestersäure, d. h., über den Zusammenhang zwischen Esterficirbarkeit und Stärke (elektrolytische Dissociirbarkeit) der Carboxyle vorgenannter Dicarbonsäure ausgesprochenen Gesetzmässigkeiten. R. Wegscheider. 685 bis 697.

Orthonitrocarbostyril: Entstehung aus Orthonitrocumarin durch Ammoniak. H. Meyer. 728.

Orthonitrocumarin: Verhalten gegen Ammoniak. Übergang in O-Nitrocarbostyril. H. Meyer. 728.

Orthocumarincarbonsäureanhydrid: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung eines regulären Amids ohne Reaction des Laktonsauerstoffes. H. Meyer. 727.

Orthonitrometamethoxyphenyl-β-Lactamid: Entstehung aus dem *o*-Nitro-*m*-Methoxy-phenyl-β-Milchsäure-Lakton durch Ammoniak. H. Meyer. 730 bis 731.

Orthonitro-meta-Methoxyphenyl-β-Milchsäure-β-Lakton: Verhalten gegen Ammoniak, Bildung von *o*-Nitro-m-Methoxyphenyl-β-Lactomid. Folgerungen. H. Meyer. 730—731.

Orthonitrophenylmilchsäure-β-Lacton: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung eines Amids. H. Meyer. 729—730.

Orthooxybenzoylbenzoesäure: Verhalten derselben der Phtalsäure analog. H. Meyer. 346.

— Reduction derselben zu Oxyphenylphtalid. H. Meyer. 362 f.

Orthotolyl-3-Isocarbostyril: Entstehung aus *o*-Tolylisocumarin durch alkohol. Ammoniak bei 100°. H. Meyer. 729.

Orthotolylisocumarin: Verhalten gegen Ammoniak. Überführung in *o*-Tolyl-3-Isocarbostyril. H. Meyer. 729.

Orthoxylalphtalid: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung eines Oxyamides und daraus des Orthoxylalphtalimidins. H. Meyer. 725.

Orthoxylalphtalimidin: Entstehung aus Orthoxylalphtalid mit Ammoniak durch das Oxyamid. H. Meyer. 725.

Osazon des Digallacyls: Darst., Eig., Zus. G. v. Georgievics. 459.

Osmium: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 375.

Oxalester: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Xylol, Toluol und Wasser. O. Bleier und L. Kohn. 531, 533, 534.

Oxalsäure: Bestimmung derselben in Grundproben. K. Natterer. 14.

— Oxydationsproduct des Anedmins. H. Meyer. 643.

— Nachweis derselben unter den Oxydationsproducten des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrapolins. A. Franke. 869.

Oxim des Isobutylidenacetons: Entstehung aus demselben durch Hydroxylaminchlorhydrat-Soda. Darst., Reinig., Eig., Zus., Verh. Überführung in ein Acetylderivat, welches leicht die Beckmann'sche Umlagerung erleidet. Schlüsse hieraus auf die Constitution des Isobutylidenacetons. A. Franke und L. Kohn. 895—897.

— des Isobutyrolacetons (2-Methyl-Hexan-3-ol-5-on). Entstehung aus dem additionellen Reactionsproduct von Isobutyraldehyd und Aceton mit Hydroxylaminchlorhydrat. Darst., Aufarb., Reinig., Eig., Zus., Molekulargewicht. Verh. Übergang in Isobutylidenacetonoxim. A. Franke und L. Kohn. 900.

— Dampfdichtebestimmung unter stark vermindertem Drucke nach neuer Methode im Xyloldampfe. O. Bleier und L. Kohn. 923.

— des Ketons $C_{16}H_{15}O$ vom Schmelzpunkt 53° (1, 2, 3, 4)-Tetrahydro-1-Phenyl-β-Naphtenons: entstehend sowohl aus diesem Keton durch salzs. Hydroxylamin als auch durch Kochen von Chlorbenzylbenzylmethylketon mit salzs. Hydroxylamin. Überführung der auf verschiedenem Wege dargestellten Oxime in ihre Acetate. Identität dieser letzteren. Unfähigkeit des Oxims ein Isoxazolinderivat zu liefern. Entstehung des Oxims auch durch Wasser aus der additionellen Verbindung $C_{32}H_{31}Cl_2NO_2$. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 738—741.

— des Ketons $C_{22}H_{18}O$ (1, 2, 3, 4)-Tetrahydro-1, 2-Diphenyl-β-Naphtenon: Entst., Darst., Reinig., Eig., Zus., Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 741.

— des 3-Methoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaldehydes (β-Nitrovanillins): Eig., Zus., Const. W. Vogl. 387.

— des Phenolphtaleins (Friedländer): Verhalten und Constitution desselben. H. Meyer. 339.

— des Phtaliddimethylketons: Discussion der Constitution dieser Verbindungen. Nachweis, dass dieselben nicht stereoisomer sind, sondern im Verhältniss von Säure und Pseudosäure stehen. Bekräftigung durch das Verhalten bei der Titration. H. L. Fulda. 713—715.

Oxim des Phtalidmethylphenylketon: Constitution dieses Körpers. Nachweis des Vorhandenseins eines Isoxazolinringes und einer Carboxylgruppe. H. L. Fulda. 713—716.

— des Triphenyl (1, 2, 4)-Butenon-3-ol-1. Darst., Reinig., Eig., Zus. G. Goldschmied und G. Knöpfer. 753—754.

Oximbildung durch sterische Hinderung erschwerte oder unmöglich gemachte; findet nach Beseitigung der das sterische Hinderniss bewirkenden Substituenten sofort wieder glatt statt. G. Goldschmied und G. Knöpfer. 751, 753

Oxime, stereoisomere der beiden Phenylpyridylketone aus β-Bezoylpicolinsäure und γ-Benzoylnicotinsäure. Eig., Verhalten der beiden Paare. H. L. Fulda, 762—765.

Oxyacetonitril: siehe Glykolsäurenitril.

α-Oxyacrylsäure (Enolform der Brenztraubensäure): Nachweis derselben in Brenztraubensäure durch die Ferrichloridprobe. K. Garzarolli-Thurnlackh. 479.

Oxybenzoylbenzoesäure: Spaltungsproduct des sog. Friedländer'schen Oxims. H. Meyer. 347.

— liefert mit Hydroxylaminchlorhydrat kein stickstoffhältiges Product. H. Meyer. 353.

Oxydationsverlauf bei der Einwirkung alkalischer Permanganatlösung auf ungesättigte Ketone. Producte der Oxydation und Schema derselben. A. Franke und L. Kohn. 884—894.

Oxydiphenylbromessigsäurelacton: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung eines unbeständigen Oxysäureamides. H. Meyer. 721.

Oxydiphenylessigsäurelacton: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung eines unbeständigen Oxysäureamides. H. Meyer. 721.

α-Oxyisobuttersäure: Isolirung derselben aus den Oxydationsproducten des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins. A. Franke.

2-Oxy-2-Methylpropansäure: siehe α-Oxyisobuttersäure.

Oxynicotinsäure: Entstehung durch Lösen von Cumalinsäure in kaltem, wässerigen Ammoniak. H. Meyer. 726.

Oxynitril der Äthyllävulinsäure: Verhalten gegen Ammoniak: Bildung von Methylpyrolidonsäurenitril. H. Meyer. 720.

Oxyoktansäure: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Anilin. O. Bleier und L. Kohn. 924.

Oxyphenylphtalid löst sich in Alkalien zum Unterschied von verwandten Verbindungen farblos auf; Erklärung dieser Erscheinung. H. Meyer 341.

— Aus Orthooxybenzoylbenzoesäure durch Reduction, Condensation desselben mit *p*-Amidophenol. H. Meyer. 363.

Oxyphtalid: Verhalten desselben der Phtalsäure analog. H. Meyer. 346.

— als tautomere Form der Opiansäure bei manchen Reactionen: siehe diese.

Oxypyrazol $C_8H_{14}N_2O$: siehe Körper $C_8H_{14}N_2O$.

Oxysäure $C_{15}H_{14}O_3$: entstehend aus Dibenzylketon unter dem Einflusse eines durchgesaugten Luftstromes. Constitution. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 744.

Oxysäuren: Einfluss der Natur der in demselben vorhandenen Hydroxylgruppe auf das Verhalten der diesen Oxysäuren entsprechenden Laktone gegenüber Ammoniak. In Bezug auf Reaction überhaupt und wenn, auf Säure-Amid, resp. Lactam-Bildung-Zusammenstellung aller Fälle. Ableitung der sich ergebenden Gesetze. H. Meyer. 717—733.

γ-Oxyvalerianamid: Entstehung aus γ-Valerolakton durch Ammoniak. H. Meyer. 719.

P.

Palmitinsäure: Auffindung derselben im Gemenge mit Stearinsäure und einer ungesättigten Säure in einem antiken Wasserleitungskitt. F. Dörner. 268.

Papaverinsäure: Esterbildung bei der Papaverinsäure. Vergleich der erhaltenen Resultate mit den bei Hemipinsäure, Chinolinsäure, Cinchomeronsäure und Camphersäure gemachten Beobachtungen über Esterbildung. Stärke der Carboxyle in der Papaverinsäure. Betrachtungen über den Einfluss des Stickstoffes der negativen Atomcomplexe auf die elektrolytische Dissociirbarkeit der Carboxyle in der Papaverinsäure und auf die Leitfähigkeit ihres Esters. A. Kirpal. 766—771.

Paraffinöl als Manometerfüllung statt Quecksilber zur Messung ganz geringer Druckdifferenzen, da es wegen seines geringen spec. Gewichtes 17mal so genau als Quecksilber ist, daher 17fach grössere Ausschläge gibt. Vorzüge und Eigenschaften des Paraffinöles, welche es zu dieser Verwendung ganz besonders geeignet erscheinen lassen (Siedepunkt, Unveränderlichkeit). Construction eines mit Paraffinöl zu füllenden Differentialmanometers. Gebrauch und Handhabung des letzteren. Durch Erweise erhärtete ausgezeichnete Eignung und Verwendbarkeit eines solchen Paraffinölmanometers. Beziehung von Drucken auf Paraffinöl statt auf Hg und umgekehrt. O. Bleier und L. Kohn. 999—917.

Paraisopropylorthonitrophenylmilchsäure-β-Lakton. Verhalten gegen Ammoniak. Bildung eines Amids. H. Meyer. 730.

Paraldehydformel eines trimolecularen Condensationsproductes. M. J. Stritar. 623.

Paranitrophenylmilchsäure-β-Lakton: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung eines Amids. H. Meyer. 730.

Paraoxyphtalanil: Bildung desselben bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das Phenolphtaleinoxim. H. Meyer. 348 f.

Paratoluylorcinobenzoësäure: Verhalten desselben der Phtalsäure analog. H. Meyer. 346.

Pentaäthylphloroglucin von Herzig und Zeisl: Historisches über Entstehung, Constitution und Erklärung für die Bildung dieser Verbindung. F. Henrich. 540—544.

Pentamethylphloroglucin: Durch Entmethoxyliren des Pentamethylphloroglucinmonomethyläthers; Identität mit dem schon bekannten Pentamethylphloroglucin. R. Reich. 497.

Pentamethylphloroglucinmonomethyläther: Aus Trimethylphloroglucinmonomethyläther, Natriummethylat und Jodmethyl statt des zu erwartenden Trimethyläthers: Eig., Zus., Constitution.

— Bildung desselben bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf Monomethylphloroglucinmonomethyläther.

— Bildung desselben zugleich mit Tetramethylphloroglucinmonomethyläther bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf Dimethylphloroglucinmonomethyläther. Eig., Zus. R. Reich. 496 bis 501.

Δ-2-Penten-4-on siehe: Äthylidenaceton.

Pentensäure-Δ-2 (Methyl-4): siehe *a*-β-Isohexensäure.

Phenanthren: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Amylbenzoat; ferner nach einer Modification dieser Methode bei möglichst vollkommenem Vacuum im Anilindampf. O. Bleier und L. Kohn. 538, 925.

Phenolcharakter der Hydroxylgruppe in Oxysäuren beeinflusst das aus dieser Säure derivirende Lakton in seinem Verhalten gegen Ammoniak, indem es Laktonbildung vollständig verhindert. H. Meyer. 717—733.

Phenole: Umlagerung des Phenoles, sowie des Phloroglucins und Resorcins von der tertiären Form in secundäre oder gemischte Formen, welche dann Methylengruppen von negativem Charakter enthalten. Charakterisirung dieser Gruppen; ento- und exocarboxyle Methylengruppen, Erklärung der Entstehung der verschiedenen Äthylirungsproducte der Phenole (Herzig und Zeisel) einerseits auf Grund der negativen Natur der Carboxylgruppe, anderseits auf Grund der negativen Natur der Äthylengruppe. Beweise hiefür. Zurückführung der bei Nitrosirung von Phenolen erhaltenen Resultate auf die gleiche Ursache, Übersicht über die durch diese Ansicht beleuchteten Thatsachen. F. Henrich. 539 bis 550.

Phenolphtalein: Auffassung desselben als tautomere Verbindung, welche in alkalischer, gefärbter Lösung symmetrische Structur besitzt und in neutraler oder entfärbter alkalischer Lösung als Lakton reagirt. Experimentelle Stützung dieser Theorie durch das Verhalten des Phenolphtaleinoxims gegen Hydroxylaminchlorhydrat und Phenylhydrazin, besonders aber durch die Synthese des reducirten Phenylphthaleins aus Oxyphenylphtalid und Paraamidophenol. H. Meyer. 337—368.

— Verhalten gegen Ammoniak. Übergang in Imidophenolphtalein. H. Meyer. 723.

Phenolphtalein: Anwendung und Verhalten dieses Indicators bei der Titration und Rücktitration von Pseudosäuren, respective deren Salzen die zeitliche Neutralisationsphänomene aufweisen. H. L. Fulda. 701 bis 709.

Phenolphtaleinhydrazoxim: siehe Hydrazoxim des Phenolphtaleins.

Phenolphtaleinoxim (Friedländer'sches Oxim): siehe Oxim des Phenolphtaleins.

Phentetroläthyläther: Aus Diamidodioxybenzolmonäthyläther durch Kochen mit Wasser; Eig., Zus., Constitution. E. Kohner. 938 f.

Phentetrolmonomethyläther: Aus Diamidodioxybenzolmonomethyläther durch Kochen mit Wasser. Identität desselben mit dem Iretol (de Laire und Tiemann). E. Kohner. 933 f.

Phenylaceton: Condensation mit Benzaldehyd durch Salzsäuregas zu Chlorbenzylbenzylmethylketon, deren Zersetzungsproducte studirt werden. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 738—741.

1-Phenyl-3-Oxy-4-Keto-*N*-Phenylpyrrolidin (Döbners Substanz): Aus Benzylidenanilin und Brenztraubensäureester. Eig., Zus., Constitution. K. Garzarolli-Thurnlackh. 480—487.

Phenylazoglutakonsäure: Entstehung durch Verseifung des bei der Einwirkung von Diazoniumchloridlösung auf Glutakonsäure + Natriumalkoholat entstehenden rohen Phenylazoglutakonsäureäthers; Darst., Reinig., Eig., Zus., Const., Verh., Reactionen; Esterificirung zu Phenylazoglutakonsäuremonoäthyläther. F. Henrich. 548, 565—567.

Phenylazoglutakonsäuremonomethyläther: Entstehung in unreinem Zustande bei Einwirkung von Diazoniumchlorid auf Glutakonsäureester + Natriumalkoholat. Abscheidung des Productes, Verseifung zu freier Phenylazoglutakonsäure. Entstehung des Esters aus dieser Säure in reinem Zustande durch Esterificirung. Darst., Reinigung, Eig., Zus., Const., Verh., Reactionen. F. Henrich. 548, 565—568.

α-Phenylbromtetrahydronaphtoësäure: Bildung unter Ringschliessung aus Benzylphenylisocrotonsäure mit Brom und Chloroform. G. Goldschmiedt und Knöpfer. 737.

Phenylcumalin: Verhalten gegen Ammoniak. Übergang in α-Phenyl-α-Pyridon. H. Meyer. 726—727.

Phenylessigsäurechlorid: Spaltungsproduct des Monochlorbenzyldibenzylketons beim Erhitzen mit Kalk neben Stilben. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 734.

Phenylhydrazin: Einwirkung desselben auf Phenolphtaleinoxim. H. Meyer. 354 f.

Phenylhydrazone: Eigenthümlichkeit derselben beim Schmelzen. Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Art und Schnelligkeit des Erhitzens. Nothwendigkeit der exacten Angabe der letzeren bei Anführung des Schmelzpunktes. A. Franke und L. Kohn. 888.

Phenylhydrazon des Aldols $C_{11}H_{14}O_2$: Entstehend durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Körper $C_{15}H_{22}O_3$ unter Abspaltung eines Isobutyraldehydcomplexes. Eig., Darst., Zus., Reinig. M. J. Stritar. 624 bis 625.

— des Benzaldehydes: Zur Identificirung des letzteren geeignet. K. Garzarolli-Thurnlackh. 482.

— der Brenztraubensäure: Eig., Zus. Zur Identificirung der Säure dargestellt. K. Garzarolli-Thurnlackh. 472.

— Entstehung durch Einwirkung von Phenylhydrazinchlorhydrat auf Brenztraubensäure. Eig., Löslichkeit, Verh., richtiger Schmelzpunkt. Unterscheidung von anderen Ketosäurehydrazonen. A. Franke und L. Kohn. 884, 888.

— des Isobutyrolacetons. Darst., Eig. A. Franke und L. Kohn. 900.

Phenylhydroxyl: Wirkt allein nicht chromophor, sondern erst bei Combination mit einer Lactongruppe unter bestimmten Umständen. H. Meyer. 340.

3-Phenylisocarbostyril: Entstehung aus Isobenzalphtalid durch alkoholisches oder wässeriges Ammon bei Wasserbadwärme. H. Meyer. 728.

Phenylisocrotonsäure: Übergang beim Erhitzen in α-Naphtolester. Beispiel für analoge Ringschlüsse unter Bildung von Naphtalinderivaten. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 736.

Phenylmetakresylessigsäurelakton: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung eines unbeständigen Oxysäureamides. H. Meyer. 721.

α-Phenyl-Naphtalin: Liefert bei der Oxydation *o*-Benzoylbenzoësäure. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 738.

Phenyl-γ-Oxybutyrolacton: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung des Oxysäureamides. H. Meyer. 719.

Phenyloxypivalinsäure: Entstehung durch Oxydation des Körpers $C_{15}H_{22}O_2$ (aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd). Darstellung, Aufarbeitung, Reinig., Eig., Zus. Überführung in Silber und Bariumsalz. M. J. Stritar. 629—632.

Phenylparakresyläthoxyessigsäurelakton: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung eines unbeständigen Oxysäureamides. H. Meyer. 721.

Phenylparakresylbromessigsäurelakton: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung eines unbeständigen Oxysäureamides. H. Meyer. 721.

Phenylparakresylessigsäurelakton: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung eines unbeständigen Oxysäureamides. H. Meyer. 731.

α-Phenyl-α-Pyridon: Entstehung aus Phenylcumalin durch Kochen mit essigsaurem Ammon. H. Meyer. 726—727.

β-Phenylpyridylketon: Entstehung durch Kohlensäureabspaltung aus der mittels Chinolinsäure-Benzol erhaltenen β-Benzoylpicolinsäure. Eig., Verh. des Ketons. Überführung in zwei stereomere Oxime. Verhalten dieser letzteren. Sicherstellung der Constitution dieses Ketons durch die Oxydation, bei der Nicotinsäure entsteht. Vergleich dieses Ketons mit jenem Phenylpyridylketon, welches durch Kohlensäureabspaltung aus der

durch Cinchomeronsäureanhydrid-Benzol erhaltenen Benzoylpyridincarbonsäure entsteht. Nachweis der Nichtidentität dieser beiden Ketone auf Grund ihres und ihrer Oxime Verhalten, insbesonders auf Grund der Oxydation, welche bei diesem Keton Isonicotinsäure liefert, wodurch seine Constitution, sowie auch die Constitution der Ketonsäure als γ-Benzoylnicotinsäure sichergestellt erscheint. Nebeneinanderstellung der Eigenschaften der beiden Phenylpyridylketone. H. L. Fulda, 762 bis 765.

Phenylradikal wird durch die Nitrogruppe in seiner negativen Wirkung verstärkt. F. Henrich. 548.

Phenylsenföl: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Xylol, ferner ebenfalls nach einer Modification des Verfahrens bei möglichst vollkommenem Vacuum. O. Bleier und L. Kohn. 535, 922.

α-Phenyltetrahydro-β-Naphtoësäure: Bildung unter Ringschliessung aus Benzylphenylisocrotonsäure durch Eisessig-Schwefelsäure. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 737.

Phloroglucin: Historisches über den Bindungswechsel im Phloroglucinmolekül (Trioxim von Baeyer, Triäthyläther von Wild, Äthylirungsproducte von Herzig-Zeisel). Fähigkeit des Reagirens in tertiärer, secundärer und bisecundärer Form. Nitrosirung. Erklärungen für das Verhalten des Phloroglucins und für die Entstehung der Nitroso- und Methylderivate. F. Henrich. 540—550.

— Reagirt mit Ammoniak schon in der Kälte, während andere Alkohole nur schwer durch Ammoniak substituirt werden. H. Meyer. 733.

Phloroglucin-Homologe: Einwirkung von Chlor auf dieselben. M. Schneider. 401—423.

— Bindungswechsel bei denselben. R. Reisch. 488—503.

Posphor (roth, amorph): Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 815.

Phosphorkupfer (P_2Cu_3): Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 801.

Phosphorpentachlorid: Dampfdichtebestimmungen desselben bei Gegenwart eines Überschusses von Phosphortrichlorid (Versuche von Würtz), geprüft an der Hand eines neuen Gesetzes über die Dissociation der Gase bei constantem Druck und Überschuss eines Dissociationsproductes. Vergleich der berechneten mit den gefundenen Zahlen. Kritik der Ergebnisse von Würtz und der aus seinen Versuchsergebnissen von ihm und von Anderen gezogenen Schlüsse, respective angestellten Berechnungen. R. Wegscheider. 314—319.

Phosphorpentoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 801.

Phosphortrichlorid: Überschuss desselben bei Dampfdichtebestimmungen des Phosphorpentachlorids (alte Versuche von Würtz). Besprechung derselben auf Grundlage neuer Regeln über die Dissociation der Gase. R. Wegscheider. 314—319.

Phtalaldehydsäure: Condensationsproducte mit Aceton und Acetophenon (als Phtaliddimethylketon und Phtalidmethylphenylketon beschrieben). Aufhellung der Constitution dieser Producte. Nachweis, dass dieselben zwar Laktone sind, aber einerseits ihre Bildung erst einer Umlagerung der primär entstehenden ungesättigten Säuren verdanken, anderseits den Charakter selbst von Pseudosäuren aufweisen. Demnach Richtigstellung der für diese Reaction aufzustellende Vorgangsbilder. H. L. Fulda. 700—716.

Phtaleïne: Übergang derselben in Phtalophenonderivate. H. Meyer. 343.

— Verhalten derselben gegen Ammoniak. H. Meyer. 723.

Phtalid lässt sich nicht mit $^1/_{10}$ Normallauge wie eine Säure titriren. H. L. Fulda. 700.

— Verhalten gegen Ammoniak. Entstehung eines Oxysäureamides beim Behandeln in der Kälte. Bildung von Phtalimidin beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 290°. H. Meyer. 722.

— Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode bei möglichst vollkommenem Vacuum im siedenden Xylol. O. Bleier und L. Kohn. 923.

— Übergang derselben in Hydridenderivate. H. Meyer. 342 f.

Phtalide, ungesättigte, sind in alkalischer Lösung rothgefärbt. Zusammenhang dieser Thatsache mit der Constitution. H. Meyer. 342.

Phtalidmethylphenylketon: Condensationsproduct von Phtalaldehydsäure mit Acetophenon. Aufhellung der Constitution dieser Verbindung an der Hand der bei den Condensationsproducten der Opiansäure mit Ketonen gewonnenen Resultate. Nachweis der Laktonnatur dieses Körpers, dem aber noch ausserdem der Charakter von Pseudosäuren zukommt. Nachweis dieses Charakters durch Beobachtung von zeitlichen Neutralisationsphänomenen bei Titration und Rücktitration des Körpers. Darstellung von Alkalisalz und Estern der diesem Laktone entsprechenden wahren Säure. Aufspaltung des Laktones zur wahren Säure. Aufhellung der Natur der Derivate des besprochenen Körpers (Oxime und Hydrozone) auf Grund der nun klargelegten Constitution. Verhalten des Körpers gegen die verschiedenen Lakton- und Säure-Reagentien. Zusammenfassung. H. L. Fulda. 698—716.

Phtalimidin: Entstehung aus Phtalid durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak. H. Meyer. 722.

Phtalimidylessigsäure: Bildung aus Phtalylessigsäure durch Behandlung mit Ammoniak. H. Meyer. 722.

Phtalimidylpropionsäure: Entstehung aus Phtalylpropionsäure durch verdünntes Ammoniak. H. Meyer. 722.

Phtalophenonderivate: Übergang der Phtaleïne in solche. H. Meyer. 343.

Phtalsäureanhydrid: Synthese desselben mit *p*-Amidophenol zu Paraoxyphtalanil. H. Meyer. 351.

Phtalylessigsäure: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung der Phtalimidylessigsäure. H. Meyer. 722.

Phtalylpropionsäure: Verhalten gegen Ammoniak. Übergang in Phtalimidylpropionsäure. H. Meyer. 722.

Picolinsäure: Verhalten gegen Reagentien und Leitfähigkeit herangezogen zum Vergleiche mit den isomeren Pyridinmonocarbonsäuren und den sauren Estern der Chinolin- und Cinchomeronsäure zwecks Constitutionsbestimmung und Aufhellung theoretischer Gesichtspunkte. A. Kirpal. 767—777.

Pikrinsäureäthyläther: Reduction desselben zu Diamidodioxybenzoläthyläther durch Zinn und Salzsäure. E. Kohner. 936 f.

Pikrinsäuremethyläther: Darstellung desselben aus Anissäure, rauchender Schwefelsäure und rauchender Salzsäure, Reduction desselben durch Zinn und Salzsäure (Bildung von Diamidodioxybenzolmethyläther). E. Kohner. 927 f.

Platinchlorür: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 812.

Polonium-Wismuthnitrat: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 815.

Polycarbonsäuren, unsymmetrische, stickstoffhältige. Esterificirung solcher (der Chinolin- und Cinchomeronsäure). Experimentelle Prüfung der für die Esterbildung unsymmetrischer Polycarbonsäuren und den Zusammenhang zwischen Stärke des Carboxyls und Esterificirbarkeit desselben aufgestellten Gesetzmässigkeiten. A. Kirpal. 776—778.

Praseodymoxyd (Pr_4O_7): Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 810.

Praseodymtrichlorid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 810.

Propanal: siehe Propionaldehyd.

Propansäure (2-Methyl-2-Oxy): siehe α-Oxyisobuttersäure.

Propionaldehyd: Überführung desselben in Bisäthylazimethylen. A. Franke. 873.

Propionaldazin: siehe Bisäthylazimethylen.

Pseudocinchonin (Hesse): Darstellung desselben aus Cinchonin durch Erhitzen mit Salzsäure, Reinig., Eig., Identität desselben mit dem Cinchotin. F. v. Arlt. 430 f.

Pseudocinchoninchlorhydrat, neutrales: siehe Chlorhydrat neutrales des Pseudocinchonins.

Pseudocinchonindijodhydrat: siehe Dijodhydrat des Pseudocinchonins.

Pseudocinchoninjodhydrat, neutrales: siehe Jodhydrat, neutrales, des Pseudocinchonins.

Pseudoitaconanilsäure: Zur Identificirung der Itaconsäure dargestellt. K. Garzarolli-Thurnlackh. 470.

Pseudotutidostyril: Entstehung aus Mesitenlakton durch kaltes, wässeriges Ammoniak. H. Meyer. 726.

Pseudomekonin lässt sich nicht mit $^1/_{10}$ Normallauge wie eine Säure titriren. H. L. Fulda. 700.

Pseudosäuren: Auffindung von Körpern, die den Charakter von Pseudosäuren aufweisen, in den Producten der Condensation von *o*-Aldehydsäuren (Phtalaldehydsäure, Opiansäure) mit Ketonen (Aceton, Acetophenon).

Nachweis dieses Charakters durch Beobachtung der für die Pseudosäuren charakteristischen »zeitlichen Neutralisationsphänomene«. Verhalten dieser Pseudosäuren bei der Titration und Rücktitration. Überführung der Pseudosäuren in die wahren Säuren, sowie deren Salze und Ester. Gegenseitige Umwandlung von Säure in Pseudosäure (Lakton) und umgekehrt. Nachweis des Pseudosäurecharakters auch in Abkömmlingen der Muttersubstanzen. H. L. Fulda. 702—715.

Pyrazol $C_8H_{14}N_2O$: Bildung desselben bei der Oxydation des 2, 2-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin. Eig., Zus., Molekulargewicht, Constitution (?). A. Franke. 869.

Pyrazolinderivat $C_8H_{16}N_2$: siehe 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin.

— $C_{10}H_{12}N_2$: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im Xyloldampf. O. Bleier und L. Kohn. 922.

Pyrazolinreaction Wirsings: Eintreten derselben beim 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin.

Pyridin als Lösungsmittel für wasserunlösliche Substanzen bei der Oxydation mit Permanganat, wegen seiner Unangreifbarkeit vorzüglich geeignet. M. J. Stritar. 628.

Pyridinmonocarbonsäuren: Reactionen derselben und Affinitätsconstanten zum Vergleiche mit den sauren Estern der Chinolin- und Cinchomeronsäure. A. Kirpal. 767—777.

Pyrogallol: Condensation desselben mit Bernsteinsäureanhydrid 1. durch Sehwefelsäure; Bildung mehrerer wenig charakterisirter Farbstoffe. 2. durch Chlorzink: Bildung von Pyrogallolsucineïn und von Digallacyl. G. v. Georgievics. 450—460.

Pyrogallolsuccineïn: Dem Gallin ähnlicher Farbstoff aus Pyrogallol und Bernsteinsäureanhydrid durch Condensation mit Chlorzink. Darst., Eig., Zus., Constitution. G. Georgievics. 451 f.

Pyronring, präformirter: Im Brasilin noch zu erweisen. J. Herzig. 463.

Pyroschwefelige Säure: Zusammenhang derselben mit der Thioschwefel- und der unterschwefeligen Säure. A. Nabl. 684.

Pyrotraubensäure: siehe Brenztraubensäure.

Q.

Quarz: Erklärung des Auftretens des Quarzes als Amethyst und als Citrin. Entstehung dieser gefärbten Modificationen. Nachweis der färbenden Bestandtheile (Rhodaneisen und Eisenoxyd). Übergang vom Amethyst in Citrin. A. Nabl. 272—281.

Quecksilber als Heizdampf in dem Apparate zur Dampfdichtebestimmung unter beliebig vermindertem Drucke. Siedetemperatur. In Rücksicht zu ziehende Mitteltemperatur. Quecksilber-»Constante« des Apparates in *mm* Hg. Constanten eines beliebigen Apparates, berechenbar aus den angegebenen Zahlen. O. Bleier und L. Kohn. 522ff, 917.

Quecksilber: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter möglichst vollständigem Vacuum im siedenden Anilin. O. Bleier und L. Kohn. 925.

Quecksilberoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 812.

Quecksilberoxydsalze: Magnetisirungszahl mehrerer, u. zw. des Chlorides, Bromides und Jodides. St. Meyer. 812.

Quecksilberoxydulchlorid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 812.

Quecksilberpumpe: Zur Erzeugung des gewünschten Minderdruckes (1 bis 3*mm*), unter dem die Dampfdichtebestimmungen in möglichst vollkommenem Vacuum vorgenommen werden. Verwendung und vorzügliche Eignung derselben. O. Bleier und L. Kohn. 914, 917.

Quecksilbersulfid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 802.

R.

Radium-Bariumcarbonat: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 815.

Reactionsgleichung: Für die Dissociation eines Gases in zwei Dissociationsproducte, ferner in solche bei endlichem und bei unendlichem Überschuss eines Dissociationsproductes, ferner für verwickeltere Dissociationen, bei Dissociationen im weiteren Sinne, für Lösungen, für die elektrolytische Dissociation, insonders für die Dissociation des Phosphorpentachlorides. R. Wegscheider. 307—319.

Regelmässigkeit in den Dissociationsconstanten (Affinitätsgrösse) gesättigter Fettsäuren, bewirkt durch die Stellung der Wasserstoffatome in dem mit der Carboxylgruppe verbundenen Resten. J. Billitzer. 678.

Reibung, die die Jonen beim Durchwandern durch die Flüssigkeiten erleiden und die man sich vom specif. Volum abhängig denken kann in Bezug auf die Leitfähigkeit. J. Billitzer. 678.

Resacetophenonmonoäthyläther: Überführung in Monoäthylresorcylsäure: Schluss auf die Constitution des letzteren. J. Herzig. 466.

Resinol, isolirt aus dem Überwallungsharz der Lärche: siehe Lariciresinol.

Resorcin: Äthylirungsproducte desselben (Herzig-Zeisel). Historisches darüber. Erklärungen für das Entstehen von Diäthyl- und Triäthyl- und für das Nichtentstehen von Tetraäthylresocin. Beziehungen zum Dinitrosoresorcin. Beleuchtung dieser Thatsachen vom Standpunkte der Theorie von der negativen Natur ungesättigter Radicale und der Reactionsfähigkeit exocarbonyler Methylengruppen, die unter doppelten Bindungen stehen. Übereinstimmung der Theorie mit den Thatsachen. F. Henrich. 541—550.

Retortenkohle, ist paramagnetisch. St. Meyer. 378.

Rhodaneisen: siehe Eisensesquirhodanid.

Rhodium: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 380.

Rille im Hahn des Vacuumreservoirs zur getrennten Verbindung mit der tmosphäre. O. Bleier und L. Kohn. 912, 916.

Ringschliessungen unter Bildung von Naphtalin, resp. hydrirten Naphtalinderivaten. Beispiele für solche Übergänge und analoge Reaction bei den Condensationsproducten aus Dibenzylketon-Benzaldehyd. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 736—738.

Röhrchen zum Einbringen der Substanz in die Birne beim Dampfdichtebestimmungsverfahren unter beliebigem Druck. Beschreibung derselben. O. Bleier und L. Kohn. 514.

Rubidiumchlorid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 806.

Rücktitration der aus den Pseudosäuren darstellbaren Alkalisalze der wahren Säuren findet unter Verzögerung statt, so dass zeitliche Neutralisationsphänomene wahrnehmbar sind. H. L. Fulda. 702—715.

Ruthenium: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 380.

S.

Salpetersäure: Einwirkung derselben auf Cinchonin; Nichtbildung von α-Isocinchonin unter Bedingungen, unter welchen Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure erhebliche Cinchoninmengen in α-Isocinchonin umlagern. Theoretische Erörterung dieses Verhaltens. Zd. H. Skraup. 615 f.

— im Wasser des Rothen Meeres nicht vorhanden. K. Natterer.

Salpetersaure Salze: siehe Nitrate.

Salpetrige Säure: Colorimetrische Bestimmung derselben im Meerwasser. K. Natterer. 5.

— Einwirkung auf Glutakonsäureester. Bildung von Isonitrosoglutakonsäureester, analog der Bildung des Isonitrosomalonsäureesters. F. Henrich. 547, 563, 564.

Salze schwacher Säuren und Basen: Hydrolyse solcher ist ein Beispiel für die Dissociation im weiteren Sinne bei constantem Drucke und bei Überschuss eines der Dissociationsproducte. R. Wegscheider. 312—313.

Salzsäure: Abspaltung derselben aus dem Hydrochlorcinchonin. F. v. Arlt. 442 f.

Samariumnitrat: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 810.

Samariumoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 381, 810.

Säure: $C_8H_{14}O_3$: Bildung derselben bei der Oxydation des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins, Eig., Zus., Moleculargewicht. A. Franke. 871.

— $C_{22}H_{20}O_2$ aus Monochlorbenzyldibenzylketon (Condensationsproduct von Benzaldehyd und Dibenzylketon durch HCl-Gas) mit Kalilauge erhalten wahrscheinlich gleich Triphenylbuttersäure. Siehe diese und: G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 742—746.

Säureanhydride (unsymmetrischer Dicarbonsäuren): Verh. bei der Veresterung. Zusammenhang zwischen Esterificirbarkeit und Stärke (elektrol. Dissociirbarkeit des Caboxyls. Verhalten bei den verschiedenen Esterificirungsmethoden). Experimentelles über Esterbildung hiebei an der Campher-

säure. R. Wegscheider. 685—697. An der Chinolin- und Cinchomeronsäure. A. Kirpal. 766—778.

Sauerstoff: Bestimmung desselben im Meerwasser, beruhend auf der leichten Oxydirbarkeit von gefälltem Manganoxydulhydrat. K. Natterer. 4.

— als Dissociationsproduct der Kohlensäure: Wirkung eines Überschusses auf die Dissociation der Kohlensäure. Änderung des Dissociationsgrades. Gleichgewichtsgleichungen. R. Wegscheider. 311—312.

Scandiumnitrat: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 803.

Scandiumoxyd: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 381.

Scandiumtrioxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 803.

Schmelzpunktbestimmungen von Phenylhydrazonen. Ausführung derselben. Angabe der Temperatur nothwendig verbunden mit der Angabe der Schnelligkeit des Erhitzens. A. Franke und L. Kohn. 886—888.

Schwefel: Nachweis desselben im Amethysten durch quantitative Analysen. Vorhandensein wahrscheinlich in Form von Rhodaneisen. A. Nabl. 278 bis 280.

— Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 815.

— als Heizdampf in dem Apparate zur Dampfdichtebestimmung unter beliebig vermindertem Drucke. Siedetemperatur. In Rücksicht zu ziehende Mitteltemperatur. Schwefel-Constante des Apparates in *mm* Hg. Schwefel-Constante eines beliebigen Apparates zu berechnen aus den angegebenen Zahlen. O. Bleier und L. Kohn 522ff., 917.

Schwefeldioxyd: Darstellung von Zinkhyposulfit aus demselben. Nachweis, dass eine directe Addition des Schwefeldioxyds an das Zink stattfindet. A. Nabl. 679—684.

Schwefelquecksilber: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 813.

Schwefelsäure, verdünnte: Einwirkung derselben auf das Isobutyraldazin in der Hitze. Spaltung des letzteren in Isobutyraldehyd und Hydrazin. A. Franke. 861.

— concentrirte: Einwirkung derselben auf das Isobutyraldazin in der Kälte. Spaltung des letzteren in Hydrazin und Isobutyraldehyd. A. Franke. 860.

— Bestimmung derselben im Meerwasser durch Ausfallen mit Chlorbaryumlösung. K. Natterer. 8.

Schwefelwasserstoff im Wasser des rothen Meeres nicht vorhanden. K. Natterer. 5.

Schwermetalle: Bestimmung derselben in Grundproben. K. Natterer. 13.

Selen: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 373, 378.

Selenige Säure: Magnetisirungszahl derselben. St. Meyer. 806.

Selenkupfer: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 806.

Siedepunkte der 4 isomeren Valeriansäuren und 2 isomeren Buttersäuren. Aufsuchung eines Zusammenhanges zwischen Leitfähigkeit dieser Säuren und der Höhe der Siedepunkte. J. Billitzer. 670.

Silber: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 379.

Silberbromid-chlorid-jodid: Magnetisirungszahlen derselben. St. Meyer. 807.

Silbernitrat: Verhalten gegen Camphersäure-Allo- und Camphersäure-Orthomethylester. Differenzirung der Estersäuren. R. Wegscheider. 688.

— Abspaltung der Salzsäure aus dem Hydrochlorcinchonin durch dasselbe. F. v. Arlt. 440.

— Reaction mit Pikolinsäure, Chinolinsäure-β-Methylester, Nicotinsäure, Isonicotinsäure und Cinchomeronsäuremonomethylester. A. Kirpal. 769, 777.

Silbersalz der Anemonolsäure: Darst., Eig., Reaction mit Jodmethyl (Bildung von Dimethylanemonolsäure). H. Meyer. 641.

— der Essigsäure, die durch Oxydation des Isobutylidenacetons entsteht. Trennung von anderen Salzen. A. Franke und L. Kohn. 892.

— der Isobuttersäure, entstehend durch Behandlung der Isobutyrylameisensäure mit Silberoxyd. Eig., Verh., Zus. A. Franke und L. Kohn. 892.

— $C_9H_{16}N_2AgNO_3$: Aus Bisisopropylazimethylen und Silbernitrat. Eig., Zus. A. Franke. 857.

— der Phenyloxypivalinsäure: Darst., Eig., Zus. M. J. Stritar. 631.

Silicium: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 372.

— (Krystalle): Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 815.

Siliciumdioxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 801.

Silicium-Kupfer (SiCu)?: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 801.

Specifisches Gewicht: siehe Gewicht, specifisches.

Spectrum des Eisenoxyds, des Rhodaneisens in ätherischer Lösung; des Amethysten, des Citrins, des gebrannten Amethysten. Schlüsse aus dem Vergleich dieser Spectren auf die färbenden Bestandtheile dieser Quarze. Stützung der spectroskopischen Analysen durch anderweitige Beobachtungen. A. Nabl. 272—280.

Stannoverbindungen: siehe Zinnoxydulverbindungen.

Stanniverbindungen: siehe Zinnoxydverbindungen.

Stearinsäure: Auffindung derselben im Gemenge mit Palmitinsäure und einer ungesättigten Säure in einem antiken Wasserleitungskitt. F. Dörner. 268.

Stereoisomere des Cinchonins: Zusammenstellung derselben und Überprüfung derselben auf ihre Existenzberechtigung. Zd. H. Skraup. 571—584.

Stickstoff: Vorkommen desselben als Bestandtheil des Rhodaneisens im Amethyst. Versuch eines qualitativen oder quantitativen Nachweises desselben darin. A. Nabl. 278.

Stickstoffbor: siehe Borstickstoff.

Stilben: Entstehung beim Erhitzen des Monochlorbenzyldibenzylketons mit Kalk neben Phenylessigsäurechlorid. Entstehung auch beim Destilliren der α, β, γ-Triphenylbuttersäure über Kalk. Identification durch das Dibromid. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 734, 746.

Strontiumoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 806.

Strontiumsalze: Magnetisirungszahl mehrerer, u. zw. des Fluorides, Chlorides, Bromides und Jodides. St. Meyer. 806.

Substanzfläschchen zur Einbringung der Substanz in den Verdampfungsraum bei den Dampfdichtebestimmungen unter beliebigem Drucke. Form derselben, die eine selbstthätige Öffnung gestattet. Beschreibung. O. Bleier und L. Kohn. 513.

Substitutionsregelmässigkeiten bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Laktone, beeinflusst durch die Natur der Hydroxylgruppe in den diesen Laktonen entsprechenden Oxysäuren. H. Meyer. 717—733.

Sulfat des Allocinchonins: Darst., Eig., Löslichkeit. F. v. Arlt. 448.

— der ätherschwerlöslichen Base (aus Hydrochlorcinchonin und salpetersaurem Silber): Identisch mit Allocinchoninsulfat. F. v. Arlt 448.

— $[(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4+2H_2O]$: Identisch mit Cinchoninsulfat oder mit Tautocinchoninsulfat. F. v. Arlt. 444.

— $[(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4+H_2O]$: Identisch mit Apoisocinchonin (-Allocinchonin)-Sulfat. F. v. Arlt. 447.

— $[(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4+2H_2O]$: Identisch mit Allocinchoninsulfat. F. v. Arlt. 448.

Sulfatrückstand: Bestimmung desselben im Meerwasser. K. Natterer. 10.

Sulfide: Magnetisirungszahl mehrerer, u. zw. des Kupfer-, Arsen-, Molybdän-, Zinn-, Barium- und Quecksilbersulfides. St. Meyer. 802.

Sulfinsäuren: Beziehungen derselben zu den Sulfonen und zu den schwefligsauren Salzen. A. Nabl. 684.

Sulfone: Beziehungen derselben zu den Sulfinsäuren und den unterschwefligsauren Salzen. A. Nabl. 684.

Susceptibilitätscoëfficienten: Bestimmung derselben an einer grossen Zahl von Elementen. St. Meyer. 362—369.

T.

Tantal: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 379.

Tantalsäure ($H_4Ta_4O_7$): Magnetisirungszahl derselben. St. Meyer. 812.

Tautocinchonin (von v. Cordier aus Hydrobromcinchonin erhalten): Wahrscheinlich identisch mit dem alkoholschwerstlöslichen Antheil der ätherschwerlöslichen Base aus Hydrochlorcinchonin und alkoholischem Kali. F. v. Arlt. 443 f.

— Bestimmt ein von Cinchonin verschiedenes, wenn auch auffallend ähnliches, chemisches Individuum. Zd. H. Skraup. 572.

Tautomerie der Phenole: Umlagerung der einwerthigen wie mehrwerthigen von den tertiären in die secundären oder gemischt secundären Formen, in denen dann Methylengruppen sich vorfinden, die negativen Charakter besitzen und in Folge dessen äthylirbar sind und mit salpetriger Säure reagiren. F. Henrich. 539—550.

Tellur: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 379.
Tellurdioxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 808.
Tellurige Säure: Magnetisirungszahl derselben. St. Meyer. 808.
Tellursäure: Magnetisirungszahl derselben. St. Meyer. 808.
Tellurtrioxyd (?): Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 808.
Temperatur des Dampfdichtebestimmungsapparates, der aus einem Heizraum und einem Aussenraum besteht. Zurückführung dieser Temperatur auf den Siedepunkt der verwendeten Heizflüssigkeit und Beziehung der »Constanten« auf diese »Siedetemperatur«, die bei gleich dimensionirten Apparaten auch thatsächlich gleiche »Temperaturen« involviren; siehe auch Mitteltemperatur. O. Bleier und L. Kohn. 505—525, 909—917.
Temperaturersparniss bei Dampfdichtebestimmungen durch Ausführung derselben in der Luftverdünnung. Nachweis, dass man mit Hilfe eines neuen Verfahrens je nach Anwendung eines Anfangsdruckes mit der Temperatur der Heizflüssigkeit von 60—200° unter den Siedepunkt der zu verdampfenden Substanz gehen kann, um noch ohne Complication der Methode genaue Resultate zu erhalten. Wichtigkeit dieses Herabdrückens der Temperatur für theoretische Fragen. O. Bleier und L. Kohn. 525 bis 538, 909—925.
Teraconsäure addirt, trotzdem sie eine ungesättigte Verbindung ist, kein Brom. H. L. Fulda. 712.
Terebintensäure addirt, trotzdem sie eine ungesättigte Verbindung ist, kein Brom. H. L. Fulda. 712.
Tetraacetylderivat des Lariciresinols, aus dem Lariciresinol und Acetylchlorid. Darst., Eig., Zus. Acetyl-, Methoxyl- und Molekelgewichtsbestimmung. M. Bamberger und A. Landsiedl. 651—655.
— des isomeren Lariciresinol: Aus dem letzteren durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid. Eig., Darst., Zus. M. Bamberger und A. Landsiedl. 755—761.
Tetraäthylphloroglucin: Von Herzig und Zeisel. Historisches über Entstehung und Constitution dieses Körpers. Erklärung für die Bildung dieser Verbindung. F. Henrich. 540—544.
Tetraäthylresorcin: Nichtentstehen eines solchen bei der Äthylisirung von Resorcin. Erklärung dieser Thatsache auf Grund der Ansichten über die negative Natur der doppelten Bindung und der Reactionsfähigkeit excarbonyler Methylengruppen. F. Henrich. 541—550.
Tetrabromanemonin von Hauriot. Nichtentstehung desselben nach den vorliegenden Darstellungsangaben. Nichtexistenz dieses Derivates. H. Meyer. 635—636.
Tetrabromphenolphtaleïn: Versuch der Aufstellung einer von der chinoiden Configuration (Nietzky und Burckhardt) verschiedenen Structurformel. H. Meyer. 365 f.
(1, 2, 3, 4) Tetrahydro- (1, 2) Diphenyl-β-Naphtenon ($C_{22}H_{18}O$): Entstehung aus dem aus Dibenzylketon und Benzaldehyd gebildeten Mono-

chlorbenzyldibenzylketon durch Einwirkung von Kalilauge. Darst., Aufarbeitung, Reinig., Eig., Zus., Verh., Reactionen, Constitution, Analoga der Bildung, Oxydationsversuche, Oximirung. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 734—741.

Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-2-Brom-3-Carbonsäure: Bildung unter Ringschluss aus Benzylphenylisocrotonsäure durch Brom in Chloroform. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 737.

***ac*-Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-3-Carbonsäure:** Bildung unter Ringschliessung aus Benzylphenylisocrotonsäure durch Eisessig-Schwefelsäure. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 737.

(1, 2, 3, 4) Tetrahydro-1-Phenyl-β-Naphtenon (Keton $C_{16}H_{15}O$ vom Fp. 53°), entstehend durch Salzsäureabspaltung aus dem aus Benzaldehyd + + Phenylaceton + HCl entstehenden Chlorbenzylbenzylmethylketon Eig., Constitution, Verhalten gegen Brom, gegen Hübl'sche Jodlösung, Verhalten bei der Oxydation, Verhalten seines Oxims. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 736—741.

Tetramethylmethylphloroglucin: Bildung desselben bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf Monomethylphloroglucin. R. Reisch. 495.

Tetramethylphloroglucin: Bildung desselben bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf Dimethylphloroglucin. Eig., Zus., Identität mit dem Tetramethylphloroglucin von Spitzer. R. Reisch. 492 f.

— Aus Tetramethylphloroglucinmonomethyläther durch Ausschütteln mit Jodwasserstoffsäure (Entmethoxyliren). Identität mit dem bekannten Producte. R. Reisch. 499.

Tetramethylphloroglucinmonomethyläther: Bildung desselben neben anderen Producten bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf Dimethylphloroglucinmonomethyläther. Eig., Zus., Constitution. R. Reisch. 497 f.

— Bildung desselben bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf Monomethylphloroglucinmonomethyläther. R. Reisch. 500 f.

Tetraoxybenzoläthyläther: Aus dem Chlorhydrat des Diamidodioxybenzoläthyläthers durch Kochen mit Wasser. Darst., Eig., Zus. Acetylderivat. E. Kohner. 938.

Tetraoxybenzolmonomethyläther: siehe Iretol.

Tetraphenylcrotolakton: Verhalten gegen Ammoniak: Übergang in Tetraphenylpyrrolon. H. Meyer. 721.

Tetraphenyl- (1, 2, 4, 5) Pentanon-3-diol- (4, 5) ($C_{29}H_{26}O_3$) vom Fp. 144—147, entstehend durch Condensation von 2 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. Dibenzylketon mittels Kalilauge. Darst., Reinig., Eig., Verh., Schwerverbrennlichkeit, Zus., Molekelgewicht, Spaltungsversuche, leichte Abspaltbarkeit von Benzaldehyd unter Übergang in Triphenyl-

Butanondiol ($C_{22}H_{20}O_2$). Nichtbildung eines Oximes, Nichtüberführbarkeit in ein Pyronderivat. Constitution. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 746—752.

Tetraphenylpyrrolon: Entstehung aus Tetraphenylcrotolacton durch alkoholisches Ammoniak. H. Meyer. 721.

Thallichlorid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 813.

Thalliumchloroplatinat: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 813.

Thalliumoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 813.

Thallosalze: Magnetisirungszahl mehrerer, u. zw. des Chlorides, Sulfates und Nitrates. St. Meyer. 813.

Thioschwefelsäure: Differenzirung in der Nomenclatur von der unterschwefeligen, früher »hydroschwefeligen« Säure. Vermutheter Zusammenhang zwischen der Thioschwefel-, der unterschwefeligen und der pyroschwefeligen Säure. A. Nabl. 679—684.

Thonerde: Auffindung derselben in einem antiken Wasserleitungskitt. F. Dörner. 266.

Thonerdebeizen: siehe Aluminiumbeizen.

Thorium: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 376.

Thoriumnitrat: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 814.

Thymol: Als Heizdampf in dem Apparate zur Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke. Siedetemperatur. In Rücksicht zu ziehende Mitteltemperatur. Thymol-»Constante« des Apparates in *mm* Hg. Thymol-Constanten eines beliebigen Apparates aus den angegebenen Zahlen berechenbar. O. Bleier und L. Kohn. 522 f., 917.

— Zusatz desselben bei der Dialyse von Eiweisssubstanzen zur Verhinderung der Fäulniss. K. Storch. 838.

Tiefseeforschungen im Rothen Meer: Chemische Untersuchung von Meerwasser und Grundproben. K. Natterer. 1—265.

Titan: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 373, 378.

Titanoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 803.

Titration von Laktonen, die den Charakter von Pseudosäuren besitzen, mit Normallauge. Auftreten von Titrationsverzögerungen, so dass die Erscheinung der charakteristischen zeitlichen Neutralisationsphänomene erkennbar ist. Verhalten der verschiedenen Indicatoren. H. L. Fulda. 702—715.

Toluol als Heizflüssigkeit bei der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Druck. »Constante« für Toluoldampf des Apparates I, sowie des Apparates II. Beziehungen der Constanten. Constanten für Toluol eines beliebigen Apparates. O. Bleier und L. Kohn. 522, 917.

— Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im Xyloldampfe. O. Bleier und L. Kohn. 534.

Tolylisocarbostyril: Entstehung aus Isoxylalphtalid durch Ammoniak in der Kälte. H. Meyer. 728.

o-Tolyl-3-Isocarbostyril: Entstehung aus dem Orthotolylisocumarin durch alkoholisches Ammon bei 100°. H. Meyer. 729.

o-Tolylisocumarin: Verhalten gegen Ammoniak. Übergang in o-Toloyl-3-Isocarbostyril. H. Meyer. 729.

Triacetylderivat des Lariciresinols: Aus dem Lariciresinol und Essigsäureanhydrid. Darst., Eig., Zus., Molekelgewichtsbestimmung. M. Bamberger und A. Landsiedl. 655 f.

— des Tetraoxybenzolmonoäthyläthers. Darst., Eig., Zus. E. Kohner. 939.

Triacetyldiamidodioxybenzolmonomethyläther: Aus dem Chlorhydrat des Diamidodioxybenzolmonomethyläthers und Essigsäureanhydrid. Eig., Zus., Constitution. E. Kohner. 932.

Triacetyl-Dichlormethylphloroglucin: Darst., Eig., Zus., Constitution. M. Schneider. 409.

Triacetyliretol: Aus dem synthetisch gewonnenen Iretol und Essigsäureanhydrid. Eig., Zus., Constitution. E. Kohner. 935.

Triacetylmonochlordimethylphloroglucin: Aus Monochlordimethylphloroglucin durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Eig., Zus., Constitution. M. Schneider. 418.

Triacetyläther des Phloroglucins: Unzweifelhaftes Derivat der tertiären Form dieses Phenols. F. Henrich. 540.

Triacetylresorcinäthyläther: Entstehung desselben bei der Äthylirung von Resorcin mit Jodäthylkali (Herzig-Zeisel). Erklärung für das Entstehen dieser Verbindung. Nothwendigkeit der Annahme der Reactionsfähigkeit auch exocarbonyler Methylengruppen, woraus die negative Natur der ungesättigten Bindungen erfolgt. Auf Grund dieser Ansichten vollständige Übereinstimmung der Resultate mit der Theorie. F. Henrich. 542—550.

Tribrombilirubin: Endproduct bei der Einwirkung von Brom auf Bilirubin. A. Jolles. 282—285.

Trichlorphenomalsäure: Verhalten derselben der Phtalsäure analog. H. Meyer. 346.

Trichlortrimethyltriketo-*R*-hexylen: Aus Trimethylphloroglucin durch Einwirkung von Chlor bei Ausschluss von Wasser. Eig., Zus., Constitution, Rückverwandlung in das Trimethylphloroglucin durch Zinnchlorür und Essigsäure. M. Schneider. 419 f.

Trimethylessigsäure: Dargestellt aus Pinacolin und aus *t*-Butylcyanid, Siedepunkt, spec. Gewicht, spec. Volumen, Leitfähigkeit der wässerigen Lösung. Vergleich der für die Trimethylessigsäure gefundenen Affinitätsgrösse mit den aus der Leitfähigkeit sich ergebenden Constanten der isomeren Valeriansäuren. Bestätigung dieser Constanten durch Bestimmung der Zuckerinversionsconstanten. Übereinstimmung der Verhältnisse. Zusammenhang zwischen Constitution und Affinitätsgrösse J. Billitzer 670—674.

Trimethylphloroglucin: Einwirkung von Chlor auf dasselbe bei Ausschluss von Wasser. Bildung von Trichlortrimethyltriketo-*R*-hexylen. M. Schneider. 419 f.

— Aus Trimethyltrichlortriketo-*R*-hexylen durch Zinn in essigsaurer Lösung. M. Schneider. 421 f.

— Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf dasselbe; Bildung von Hexamethylphloroglucin. R. Reisch. 491 f.

— Einwirkung von verdünnter Eisenchloridlösung auf dasselbe. Bildung eines Condensationsproductes (Cedron). J. Čečelsky. 779—791.

Trimethylphloroglucinmonomethyläther: Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf denselben; Bildung von Pentamethylphloroglucinmonomethyläther statt des zu erwartenden Trimethyläthers. R. Reisch. 496 f.

Trinitrophenol: siehe Pikrinsäure.

Trinitrosophloroglucin: Erklärung des Entstehens durch Umlagerung des Phloroglucins in die secundäre Form und Reaction der entocarbonylen Methylengruppen. F. Henrich. 540—550.

Trioxim des Phloroglucins: Unzweifelhaftes Derivat der secundären Form dieses Phenols; nur durch Umlagerung zu erklären. Wichtigkeit dieser Verbindung für das Tautomerieproblem bei Phenolen. F. Henrich. 540.

1, 3, 5-Trioxybenzol: siehe Pyrogallol.

1, 3, 5-Trioxy-2, 6-Dimethylbenzol: siehe Dimethylphloroglucin.

1, 3, 5-Trioxy-2-6-Dimethyl-4-Chlorbenzol siehe Monochlordimethylphloroglucin.

2, 4, 6-Trioxy-3, 5-Chlortoluol: siehe Dichlormethylphloroglucin.

Trioxy-*m*-Chlorxylol: siehe Monochlordimethylphloroglucin.

Trioxymesitylen: siehe Trimethylphloroglucin.

2, 4, 6-Trioxytoluol: siehe Methylphloroglucin.

1, 3, 5-Trioxy-2, 4, 6-Trimethylbenzol: siehe Trimethylphloroglucin.

***s*-Trioxy-*m*-Xylol:** siehe Dimethylphloroglucin.

Triphenyl-(1, 2, 4)-Butenon-3-ol-1 (Keton $C_{22}H_{26}O_2$ vom Fp. 97°): Entstehend aus Benzaldehyd und Dibenzylketon durch Condensation mittels Kali, ferner durch Abspaltung von Benzaldehyd aus dem Tetraphenyl-Pentenondiol, sowie durch Erhitzen des Körpers für sich oder seiner Benzollösung. Darst., Eig., Reinig., Verh., Zus., Oximirung, Zersetzlichkeit. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 752—753.

α-β-γ-Triphenylbuttersäure: Säure $C_{22}H_{20}O_2$ aus Monochlorbenzyldibenzylketon durch Kalilauge erhältlich. Darst., Eig., Zus., Reinig., Verh., Molekelgewicht, Methylester, Äthylester, Bildungsgleichung, Analogien, Constitution. Verhalten beim Erhitzen mit Kalk. Bildung von Stilben. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer 742—746.

Triphenylorotolakton: Verhalten gegen Ammoniak. Übergang in 3-Diphenyl-5-Phenylpyrolon. H. Meyer. 720—721.

Triphenylmethan: Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter möglichst vollständigem Vacuum im siedenden Anilin. O. Bleier und L. Kohn. 925.

s-**Triphenylpropan:** Versuch der Abspaltung desselben durch Erhitzen der α, β, γ-Triphenylbuttersäure mit Kalk. Nichtauffindung des Körpers. G. Goldschmiedt und G. Knöpfer. 745—746.

U.

Überdruck: Messung eines solchen mit Hilfe eines mit Paraffinöl gefüllten Differential-Manometers, dessen Flüssigkeit erst im benöthigten Falle zum Ausschlag eingeschaltet wird, während sie sonst gegen Druckverschiedenheiten unberührt gelassen werden kann. O. Bleier und L. Kohn. 911—913.

Überschuss eines Dissociationsproductes eines dissociirenden Gases bei constantem Druck. Berechnung des Einflusses dieses Überschusses auf den Dissociationsgrad. Aufstellung von Gleichgewichtsgleichungen für den allgemeinen Fall und für den Grenzfall des unendlich grossen Überschusses. Prüfung der gewonnenen Regeln und Gesichtspunkte an einzelnen geeigneten Beispielen, aus der Theorie der Gase sowohl, wie der verdünnten Lösungen. R. Wegscheider. 307—319.

Überwallungsharze der Lärche: Abscheidung eines Resinols aus demselben; Reindarst., Zus. und Molekelgewicht dieses Resinols. M. Bamberger und A. Landsiedl. 647—659.

Umlagerung, Beckmann'sche: Annahme einer solchen bei der Spaltung des »Friedländer'schen Oxims« in Oxybenzoylbenzoesäure und *p*-Amidophenol. H. Meyer. 347.

— des Oxims von Isobutylidenaceton und Producte dieser Umlagerung. A. Franke und L. Kohn. 896—897.

— des Bisisopropylazimethylens in ein Pyrazolinderivat. A. Franke. 847 bis 875.

— des Cinchonins in α-Isocinchonin: Quantitative und zeitliche Verfolgung des Umlagerungsprocesses, u. zw. bei Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure. Feststellung des Umwandlungsverhältnisses (i. e. das Verhältnis der Mengen Cinchonin, die in gleicher Zeit in das α-Isocinchonin, respective in das Additionsproduct verwandelt werden). Theoretische Erörterung des Mechanismus der Umlagerung. Zd. H. Skraup. 585—616.

— des Lariciresinols durch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali. M. Bamberger und A. Landsiedl. 755—761.

— von der tertiären in die secundäre oder secundär-tertiäre Form bewirkt Bildung von Methylengruppen im Molekül, die entweder »entocarbonyl« sind oder aber wenn »exocarbonyl« sich neben doppelten Bindungen befinden. Wegen der negativen Natur der letzteren Fähigkeit auch dieser

Methylengruppen sich äthyliren oder nitrosiren zu lassen. F. Henrich. 539—550.

Umlagerung von Pseudosäuren in wahre Säuren und umgekehrt, einerseits von selbst stattfindend, anderseits bei der Titration, resp. Rücktitration sich abspielend, wobei zeitliche Neutralisationsphänomene wahrgenommen werden können. H. L. Fulda. 702—715.

— tautomerer Substanzen in verdünnten Lösungen: Ein Beispiel für die Dissociation — im weiteren Sinne — bei constantem Drucke und bei Überschuss eines der Dissociationsproducte: Reactionsgleichung hiefür. R. Wegscheider. 313.

Unterschwefelige Säure: Historisches über dieselbe. Nominelle Unterscheidung von der Thioschwefelsäure. Einführung des Namens statt »hydroschwefelige Säure«. Darstellung der Salze der Säure. Kritik der bisherigen Constitutionsformeln und Bildungsgleichungen. Neue Darstellungsmethode von reinen unterschwefeligsauren Salzen durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Zink, das in absolutem Alkohol suspendirt ist; Aufstellung einer durch quantitative Analyse gestützten Formel für die unterschwefelige Säure, Beziehungen derselben zu Sulfinsäuren und Sulfonen. Zusammenhang mit Thioschwefelsäure und Pyroschwefeliger Säure. A. Nabl. 679 bis 684.

Uran: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 380.

Uranoxyde (UO_2, U_3O_8, UO_3): Magnetisirungszahlen derselben. St. Meyer. 814.

Uroxanthin: Farbstoff aus normalen Harnen. Beziehungen zum Bilixanthin. A. Jolles. 299.

V.

Vacuum: Dampfdichtebestimmung in möglichst vollkommenem Vacuum (1 bis 3 *mm*). Verfahren und apparative Anordnungen; Belegbestimmungen etc. siehe unter Dampfdichte oder Luftverdünnung, sowie O. Bleier und L. Kohn. 909—925.

Vacuumreservoir: Bestandtheil des Apparates zur Bestimmung der Dampfdichte bei möglichst verringertem Luftdrucke. Schaltung an das Differentialmanometer, welches dann die durch das Vergasen der Substanz hervorgerufene Verschiedenheit in den Drucken der Birne und des Reservoirs anzeigt. Beschreibung und Abbildung des Reservoirs. Umgang mit demselben. O. Bleier und L. Kohn. 909—916.

Valeriansäuren: Untersuchung über die Affinitätsgrössen der vier isomeren Valeriansäuren. Darst., Reinig. derselben. Siedepunkt, spec. Gewicht, spec. Volumina, Anilide, Löslichkeit. Bestimmung der Leitfähigkeit in verschiedenen Verdünnungen. Verhältniss der gefundenen Dissociationsconstanten; Beziehungen derselben zu der Löslichkeit, zur Höhe des Siedepunktes, zur Grösse des spec. Volumens; Leitfähigkeit von

Gemischen der Säuren. Bestätigung der aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Verhältnisse durch die Bestimmung der Zuckerinversionsconstanten. Aufsuchung einer Beziehung zwischen Constitution und Affinitätsconstanten, sich ergebend aus dem Vergleich mit den bezüglichen Messungen bei den Butter- und Capronsäuren. J. Billitzer.

***n*-Valeriansäure:** Darstellung durch Malonestersynthesen, Reinig., Siedepunkt, spec. Gewicht, Anilid, Bestimmung der Leitfähigkeit, spec. Volumen, Löslichkeit im Wasser, Bestimmung der Leitfähigkeit eines Gemisches der Säure mit Methyläthylessigsäure. Vergleich der für die *n*-Valeriansäure gefundenen Affinitätsgrösse mit der aus der Leitfähigkeit sich ergebenden Constanten der isomeren Valeriansäuren; Bestätigung dieser Constanten durch Bestimmung der Zuckerinversionsconstanten. Zusammenhang zwischen Constitution und Affinitätsgrösse.

γ-Valerolakton: Verhalten gegen Ammoniak. Bildung von γ-Oxyvalerianamid. H. Meyer. 719.

Vanadin: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 373.

Vanadinpentoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 803.

Vanadinsaures Ammon: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 803.

Vanillin: siehe 3-Methoxy-4-Oxybenzaldehyd.

Vanillinsäure: siehe 3-Metoxy-4-Oxybenzoësäure.

Verbindungsrohr, das Kopfstück der Verdampfungbirne mit dem Manometer verbindend. Form desselben und Hahnrohransätze je nach der Form des zur Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Drucke gebrauchten Apparates und der Zuleitung oder Ausschluss von fremdem Gas. O. Bleier und L. Kohn. 505 bis514, 909—916.

Verdampfungsraum des Dampfdichtebestimmungsapparates: Volumen desselben im Vergleiche zu dem ungeheizten Aussenraum. Verhältniss dieser Räume. Einfluss des Volumens auf die Grösse der Constanten. und der zu gewärtigenden Druckerhöhung. Quantitative Beziehungen. Vergrösserung des Verdampfungsraumes zur Ermöglichung von Bestimmungen in möglichst vollkommenem Vacuum. O. Bleier und L. Kohn. 505—528, 909—918.

Verdrängung des Benzaldehydes aus Benzylidenaceton durch Brenztraubensäure. K. Garzarolli-Thurnlackh. 486.

Verdünnung: Einfluss der Verdünnung auf das Gleichgewicht von in verdünnter Lösung verlaufenden Reactionen, die mit einer Änderung des osmotischen Druckes verbunden sind. R. Wegscheider. 313—314.

Veresterung: Weitere Studien über Veresterung unsymmetrischer Dicarbonsäuren zum Zwecke des Beweises der früher ausgesprochenen Sätze über die Bildung von α- und β-Estersäuren aus unsymmetrischen Dicarbonsäuren. Ausführung von Versuchen bei der Camphersäure, und zwar Veresterung der Camphersäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure, ferner durch Einwirkung von Jodmethyl auf saures Kaliumcamphorat, endlich durch Einwirkung von alkoholfreiem Natriummethylat auf

Camphersäureanhydrid. Bestätigung der für die Esterificirung unsymmetrischer Dicarbonsäuren früher aufgestellten Regeln. G. Wegscheider. 685—697.

Veresterung: Analoge Versuche an der Chinolin- und Cinchomeronsäure. A. Kirpal. 766—778.

Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke: Historisches über dieses Problem und kritische Beleuchtung der zur Lösung desselben vorgeschlagenen Methode. Neues Verfahren, beruhend auf der Messung der Druckerhöhung, die die Substanz in einem geschlossenen, beliebig evacuirten Raume hervorbringt und Vergleich dieser Erhöhung mit der »Constanten«, d. h. jenem Drucke, den das Molekelgewicht unter diesen Umständen ausüben würde und der bekannt ist. Beschreibung des zu diesem Zwecke construirten Apparates, sowie genaue Erklärung der Handhabung des Verfahrens. Vorzüge des Verfahrens (Schnelligkeit, Leichtigkeit, Eleganz, Genauigkeit, grosse Anwendbarkeit). Anführung einer grossen Anzahl von Belegbestimmungen, welche diese Eigenschaften des Verfahrens erweisen soll. Abänderung der apparativen Einrichtung des Verfahrens für Bestimmungen bei möglichst vollkommenem Vacuum. Zweckmässigkeit dieser Änderungen bewiesen durch eine grosse Anzahl von Bestimmungen mit dem neuen Apparat. O. Bleier und L. Kohn. 505—538, 909—925.

Vergleichung: Princip der Vergleichung der gefundenen Grösse mit der für das Molekelgewicht jeglicher Substanz eigenen »Constanten« als Grundlage der Berechnung der Molekelgewichte auch auf Dampfdichtebestimmung angewandt, indem die Druckerhöhung, die durch das Vergasen der Substanz in constantem Volumen erzeugt wird, verglichen wird mit der »Constanten« des Molekulargewichtes. O. Bleier und L. Kohn. 505—525. 909—917.

Verschiebung des Gleichgewichtes unter Steigerung des osmotischen Druckes bei stärkerer Verdünnung. P. Wegscheider. 313,

— des Paraffinöl-Niveaus als Mass einer erfolgten Druckzunahme. Beobachtung derselben. Construction des Differentialmanometers, das zur Bestimmung dieser Verbindung dient. O. Bleier und L. Kohn. 909 bis 917,

Verzögerung: Auftreten einer solchen bei der Titration von Laktonen, die den Charakter von Pseudosäuren besitzen, mit Normalkali, sowie bei der Rücktitration der aus diesen Pseudosäuren herstellbaren Alkalisalze der wahren Säuren mit Mineralsäure. Aus dem Auftreten dieser zeitlichen Neutralisationsphänomene Schluss auf die Constitution der untersuchten Substanzen. Verhalten der verschiedenen Indicatoren bei diesen Titrationen. H. L. Fulda. 702—715.

Volumen, specifisches, der 4 isomeren Valeriansäuren, sowie der 2 isomeren Buttersäuren. Bestimmung derselben. Aufsuchung eines Zusammenhanges zwischen Leitfähigkeit und spec. Volumen isomerer Fettsäuren; Erklärungsversuche für einen solchen.

W.

Wärmelösung bei der Dissociation des Chlorwasserstoffmethyläthers, berechnet mit Hilfe thermochemischer Gleichungen. R. Wegscheider. 324, 331.

Warteraum bei dem Apparate zur Dampfdichtebestimmung unter beliebig vermindertem Drucke. Nothwendigkeit desselben. Erzeugung eines solchen. O. Bleier und L. Kohn. 515 f., 912 f.

Wasser: Auffindung desselben in einem antiken Wasserleitungskitt. F. Dörner. 266.

— als Heizdampf für die Dampfdichtebestimmungen unter beliebig vermindertem Drucke. Siedetemperatnr »Mitteltemperatur«, »Wasserconstante« des ersten Apparates in *mm* Hg, des Vacuumapparates in Paraffinöl. Constanten eines beliebigen Apparates. Berechnung derselben aus den angegebenen Belegbestimmungen im Wasserdampf. O. Bleier und L. Kohn. 522, 917.

Wassergehalt der Calcium- und Bariumsalze der Isocapronsäure (Methyl-2--Pentansäure 5). Bestimmungsmethode. Nachweis, dass durch Krystallwassergehalt verschiedene Calcium- und 4 gleicherweise unterschiedene Bariumsalze existiren. Einfluss dieser Verschiedenheit auf die Löslichkeit. F. Ornstein. 661—665.

Wasserleitung, antike: Kitt derselben, bestehend nach den Ergebnissen der qualitativen und quantitativen Untersuchung aus einem Gemenge von lebendem Kalk und Olivenöl. F. Dörner. 265—271.

Wasserstoffatome: Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome in »entocarbonylen« Methylengruppen, die, sei es in Ketten sei es auch in Ringen sich befinden, auch wenn solche Atomgruppirungen sich auch erst durch Umlagerung aus anderen Formen bilden. Ersetzbarkeit aber auch von Wasserstoffatomen in »excarbonylen« Methylengruppen – in Ketten oder Ringen — wenn sich neben der Methylengruppe eine doppelte Bindung befindet, indem die Äthylengruppe dieselbe negative Natur, die die Carbonylgruppe besitzt und die Wasserstoffatome gleicherweise beeinflusst. Ersetzbarkeit solcher Wasserstoffatome durch Metalle, durch Radicale, durch die Isonitroso, durch die Diazoniumgruppe. Gesteigerte Reactionsfähigkeit dieser Wasserstoffatome für Condensationen. Insonders Verhalten der Wasserstoffatome des Glutakonsäureesters. F. Henrich. 539—566.

— Stellung der Wasserstoffatome des mit dem Carboxyl verbundenen Restes in gesättigten Fettsäuren beeinflusst die Affinitätsgrösse der Säuren, indem Annäherung von Wasserstoff an das Carboxyl die Leitfähigkeit der Säuren begünstigt. J. Billitzer. 678.

Widerstand gegenüber dem elektrischen Strome, hervorgerufen durch die grössere Reibung, den in Säuren von grösserem spec. Volumen die Jonen beim Durchwandern der Flüssigkeit erfahren. J. Billitzer. 678.

Wismuth: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 376.

Wismuthcarbonat und -jodid: Magnetisirungszahl derselben. St. Meyer 814.
Wismuthhydroxyd (BiOOH): Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 814.
Wismuthpentoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 814.
Wismuth-Poloniumnitrat: siehe Poloniumwismuthnitrat.
Wolfram: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 380.
Wolframsäure: Magnetisirungszahl derselben. St. Meyer. 812.
Wolframtrioxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 812.

X.

***m*-Xylaldiphenylmaleïd:** Verhalten gegen Ammoniak. Bildung des entsprechenden *m*-Xylalamidins. H. Meyer. 725.
***o-m*-Xylalphtalid:** Verhalten gegen Ammoniak. Bildung der entsprechenden Phtalimidine. H. Meyer. 725.
***o-m*-Xylalphtalimidin:** Entstehung aus den entsprechenden Phtaliden durch Digestion mit Ammoniak. H. Meyer. 125.
Xylol als Heizdampf für die Dampfdichtebestimmungen unter vermindertem Druck. Siedetemderatur »Mitteltemperatur«, Xylolconstante des ersten Apparates in *mm* Hg., des Vacuumapparates in Paraffinöl. Xylolconstanten eines beliebigen Apparates. Berechnung derselben aus den angeführten Constanten. Belegbestimmungen im Xylol. O. Bleier uud L. Kohn. 522, 917.
— Dampfdichtebestimmung nach neuer Methode unter vermindertem Drucke im siedenden Anilin, Xylol, Toluol und Wasser, ferner nach einer Modification des Verfahrens bei möglichst vollkommenem Vacuum im Wasserdampfe. O. Bleier und L. Kohn. 530, 532, 534, 536, 919.

Y.

Ytterbiumnitrat: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 812.
Ytterbiumoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 812.
Yttrium: Bestimmung des spec. Gewichtes desselben. St. Meyer. 793 f.
— Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 373.
Yttriumcarbonat und -chlorid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 806.
Yttriumoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 806.

Z.

Zimmtsäure nimmt bei der Behandlung mit Hübl'scher Jodlösung nur 33 Procent der berechneten Menge Jod auf. H. L. Fulda. 712.
Zinkbromid: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 805.
Zinkhydroxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 805.
Zinkhyposulfit: Darstellung von reinem Salz durch Einleiten von Schwefeldioxyd in absolutem Alkohol, in dem sich granulirtes Zink befindet. Auf-

arbeitung und Reinigung des Salzes, Eig., Löslichkeit, Krystallform (v. Lang). Folgerungen aus der Darstellungsweise für die Formel des Salzes. Stützung dieser Formel durch quantitative Analyse und Synthese. Daraus Schlüsse auf die Constitution der unterschwefeligen Säure. A. Nabl. 679—684.

Zinkoxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 805.

Zinksalz $C_5H_6InO_5$ (Citramalsaures Zink?): Darst., Eig., Zus. K. Garzarolli-Thurnlackh. 475.

Zinkstaub: Einwirkung desselben auf das Cedron (Condensationsproduct des Trimethylphloroglucins). Bildung von Masityloxyd (?). J. Čečelsky. 790.

Zinksulfit: Umwandlung in Natrium- und in Zinkhyposulfit. A. Nabl. 680 bis 681.

Zinn: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 379.

Zinndioxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer, 808.

Zinnoxydul: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 808.

Zinnoxydulsalze: Magnetisirungszahl mehrerer, u. zw. des Chlorides, Jodides und Sulfates. St. Meyer. 806.

Zinnsulfür: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 808.

Zirkondioxyd: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 806.

Zirkonium: Magnetische Eigenschaften desselben. St. Meyer. 374.

— Bestimmung des spec. Gewichtes desselben. St. Meyer. 793.

Zirkonnitrat: Magnetisirungszahl desselben. St. Meyer. 806.

Zucker: Inversion desselben durch gesättigte Fettsäuren zur Messung der Affinitätsgrösse derselben, bestimmt für die vier isomeren Valeriansäuren. Übereinstimmung der gefundenen Inversionsconstanten mit den aus der Leitfähigkeit erschlossenen Dissociationsconstanten. J. Billitzer. 662 bis 664.

GENERAL LIBRARY,
UNIV. OF MICH.
JUN 16 190

MONATSHEFTE

FÜR

CHEMIE

UND

VERWANDTE THEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XX. BAND.

JAHRGANG 1899.

WIEN, 1899.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN